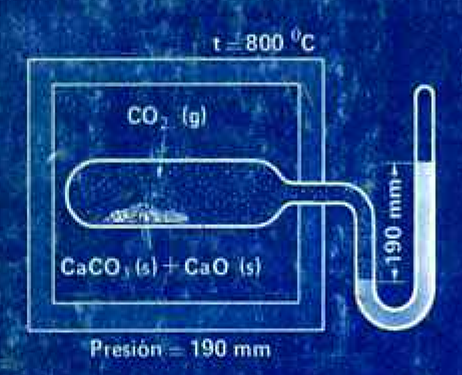
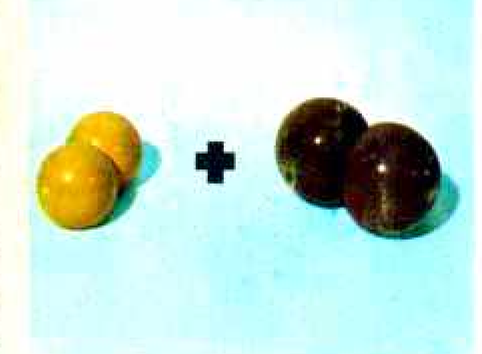


anaya

MANUALES DE ORIENTACION UNIVERSITARIA

INTRODUCCION A LA QUIMICA SUPERIOR - I





MANUEL FERNANDEZ GONZALEZ


MANUALES DE
ORIENTACION
UNIVERSITARIA

INTRODUCCION A LA QUIMICA SUPERIOR

I

MANUEL FERNANDEZ GONZALEZ

CATEDRATICO DE ENSEÑANZA MEDIA
PROFESOR DE LA UNIVERSIDAD DE MADRID

anaya

PROLOGO

Se expone a la consideración del estudioso de la Química el presente libro, que viene a ser una introducción a la Química superior, es decir, un libro que suministra una base para alcanzar progresivamente metas más elevadas, bien sea por estudio más a fondo y amplio de las materias inicialmente aquí tratadas, o bien por consideración en profundidad de un campo determinado de ellas.

Se ha pretendido ofrecer una visión general y simple de la Química de hoy día, eso sí: evitando el peligro de caer en extremismos. Ha procurado darse, dentro de lo que cabe, la explicación, el porqué de los fenómenos y reacciones químicas. Ha tendido a exponerse el conjunto de tal modo, que sus diversas partes presenten la máxima coherencia y relación.

Así, por ejemplo, se trata del modelo atómico actual, prescindiendo de otros que han pasado ya a la historia de la Química. Mejor dicho, a la historia de la Física, pues soy de la opinión que la Química, apurando mucho, comienza desde el nivel electrónico más externo «hacia arriba». De aquí que no se haya entrado en una descripción exhaustiva del átomo y partículas elementales. En cambio, se ha dado especial relieve a la teoría de orbitales por el importantísimo papel que juega en la formación de enlaces y la consiguiente estructura de las moléculas.

Se ha huido de describir elementos o compuestos aislados, sino dentro de un contexto cuya base es el Sistema Periódico, y, de este modo, han tendido a indicarse las propiedades relativas de unos y otros. Los datos particulares están más cercanos a un tratado enciclopédico que a un libro de texto como el presente. Con esta idea se han restringido al máximo los temas dedicados a la Química Descriptiva, que se ha pretendido que sean una aplicación de los Principios Básicos, dados en la parte primera.

En los temas de Polímeros y también en Bioquímica se ha hecho hincapié porque son dos de los principales cauces por los que transcurre la investigación y progreso de la Química en la actualidad.

Por otra parte, además de las cuestiones y problemas propuestos al final de cada tema y los problemas más característicos resueltos a continuación de los temas teóricos que los fundamentan, se incluyen también al final de algunos temas lecturas de tipo histórico-filosófico, que persiguen dos fines principales: abolir la funesta barrera creada entre «ciencias» y «letras» y hacer comprender que muchas de las leyes de la Química, que hoy día pueden parecernos tan naturales, provocaron grandes polémicas al ser enunciadas y representan, además, el fruto de muchos esfuerzos y equivocaciones de los hombres.

Y como Apéndice final, con el propósito de orientar con vistas a la formación profesional futura, se ha dado una visión de los diversos campos profesionales de la Química, en forma de entrevista con químicos en ejercicio dentro de cada uno de ellos.

Mi máxima satisfacción sería que la lectura de este libro, en el que he puesto en juego toda mi experiencia en la enseñanza de la Química, resultase lo más inteligible y amena posible, que el lector se interesara por los problemas de la Química, que fuera útil, en suma.

Deseo dejar constancia de mi gratitud al profesor don Luis M. León Isidro, de la Universidad de Madrid, por sus aportaciones al tema de Estequiometría y a lo relativo a problemas y cuestiones. Asimismo, quiero agradecer al licenciado don José Antonio López de Castro, miembro del personal investigador de la Clínica de la Concepción, de Madrid, el material suministrado para la confección de los temas de Biopolímeros y Bioquímica.

MANUEL FERNÁNDEZ GONZÁLEZ.

Madrid, julio de 1971

INDICE



CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1-1. Ley de la conservación de la masa.

La materia ni se crea ni se destruye, sino se transforma. Este fue el enunciado primitivo de Lavoisier.

En términos más modernos, puede decirse que en un sistema cerrado (es decir, sin intercambio de materia con el exterior) la *masa total* de las sustancias existentes no cambia a pesar de cualquier reacción química que se produzca entre ellas.

Es decir:

$$\Sigma m_{\text{reactivos}} = \Sigma m_{\text{productos}}$$

Hasta principios de siglo se pensó que esta ley era rigurosamente cierta. Hoy día se sabe que masa y energía pueden convertirse una en otra, según la ecuación de Einstein: $E = mc^2$, donde m es la masa convertida en energía, E, y c es la velocidad de la luz. La ley que rige es la de la conservación de la *masa-energía.*

En los reactores y bombas nucleares se produce energía por pérdida de masa y, un proceso inverso tiene lugar, por ejemplo, al chocar dos fotones de alta energía con producción de partículas elementales.

No obstante, la ley de Lavoisier se puede aplicar con toda exactitud a las reacciones químicas ordinarias, que se verifican en condiciones muy alejadas de las anteriormente dichas.

1-2. Ley de las proporciones definidas.

Si hacemos reaccionar, por ejemplo, 1 gr. de sodio metálico con 10 grs. de cloro, comprobaremos que el gramo de sodio no reacciona con todo el cloro, sino con una porción muy definida de él: exactamente, con 1,54 grs., quedándose el exceso de cloro sin reaccionar (fig. 1-1).

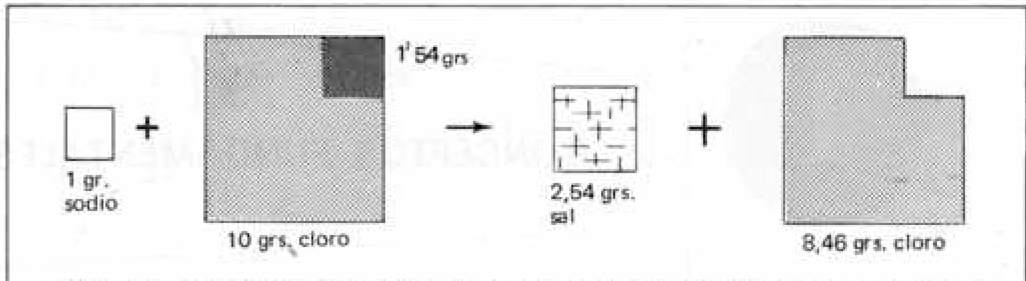


Fig. 1-1.–El gramo de sodio reaccionará con una cantidad muy definida de cloro (1,54 grs.) quedándose el exceso sin reaccionar.

Según el experimento, el sodio y el cloro han reaccionado en la proporción:

$$\frac{\text{sodio}}{\text{cloro}} = \frac{1 \text{ gr.}}{1{,}54 \text{ grs.}} = 0{,}667$$

¿Conseguiremos, cambiando las condiciones de reacción, que el gramo de sodio reaccione con todos los diez gramos de cloro?

O en otras palabras: ¿conseguiremos formar sal común entrando los elementos en otra proporción diferente a la anterior (0,667)?

Fracasará todo intento.

La ley de las proporciones definidas [1] dice que cuando dos o más elementos se unen para formar un mismo compuesto lo hacen en *proporciones fijas*.

O bien, enunciada al revés: Todo compuesto contiene los mismos elementos en las mismas proporciones en peso [2].

1-3. Ley de las proporciones múltiples.

Al hacer reaccionar un gramo de oxígeno con cobre, la cantidad de éste consumida es exactamente 3,971 grs..

$$\underset{1 \text{ gr.}}{\text{oxígeno}} + \underset{3{,}971 \text{ grs.}}{\text{cobre}} \rightarrow \text{óxido de cobre} \quad [1]$$

[1] Fue enunciada por Proust en 1801.

[2] Modernamente se sabe que hay excepciones a esta ley. Se trata de los llamados compuestos no estequiométricos.

Pero en condiciones experimentales diferentes 1 gr. de oxígeno puede reaccionar con otra cantidad diferente de cobre, tal como 7,942 grs.:

$$\underset{1\ \text{gr.}}{\text{oxígeno}} + \underset{7{,}942\ \text{grs.}}{\text{cobre}} \rightarrow \text{óxido de cobre} \quad [2]$$

¿Falla entonces la ley de las proporciones definidas?

No, porque se trata de dos óxidos de cobre *diferentes* [3] y la ley anterior se refiere a un mismo compuesto.

Si entonces dividimos los gramos de cobre (números un tanto complicados) que en ambos casos se combinaron con la misma cantidad (1 gr.) de oxígeno, veremos que resulta un número entero muy sencillo:

$$\frac{7{,}942}{3{,}971} = 2$$

Lo anterior es un ejemplo de la ley de las proporciones múltiples [4] que afirma: Las cantidades de un mismo elemento que se combinan con una cantidad fija de otro para formar *varios* compuestos están en la relación de los números enteros sencillos.

1-4. Teoría atómica de Dalton.

Las anteriores leyes de las combinaciones químicas, totalmente empíricas y sin conexión entre sí, fueron reunidas y explicadas por Dalton [5] partiendo de unos principios teóricos comunes.

Dalton supuso que la materia era discontinua, pues estaba formada por partículas indivisibles: los *átomos*.

Con más detalle, su teoría atómica afirma lo siguiente:

1) Los elementos están constituidos por átomos, partículas discretas de materia, que son indivisibles.

---

[3] El primero sería el óxido cúprico y el segundo el óxido cuproso.

[4] Enunciada por Dalton en 1803.

[5] Dalton expuso su teoría atómica en 1808.

2) Todos los átomos de un mismo elemento son idénticos en masa y propiedades.

3) Los átomos de distintos elementos tienen diferente masa.

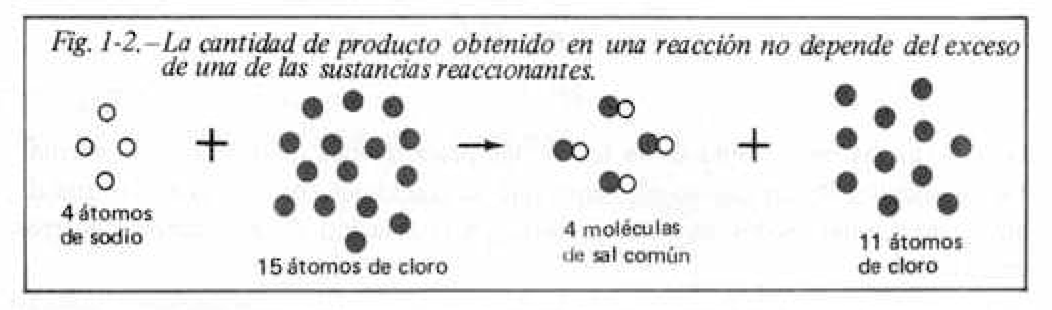
4) Los compuestos se forman por la unión de átomos de los correspondientes elementos en una relación numérica sencilla.

Veamos a continuación cómo la teoría atómica explica las leyes de las combinaciones.

Si en una reacción química los átomos no cambian, sino sólo *se reagrupan*, no puede haber variación de masa. La masa se conserva.

¿Y la ley de las proporciones definidas?

Fig. 1-2.–La cantidad de producto obtenido en una reacción no depende del exceso de una de las sustancias reaccionantes.



Supongamos (fig. 1-2) que tenemos 4 átomos de sodio y 15 átomos de cloro. Entonces, como para formar la sal común se unen ambos elementos átomo a átomo, quedarán 11 átomos de cloro sin reaccionar. Además, como todas las moléculas de sal común son iguales, cualquier porción de esta sustancia tendrá los mismos porcentajes de sodio y cloro que una sola molécula.

Por último, en cuanto a la ley de las proporciones múltiples, vamos a imaginar (fig. 1-3) que el óxido cúprico se forma uniéndose el cobre y el oxígeno átomo a átomo, y, en condiciones diferentes, cada átomo de oxígeno se une con dos de cobre para producir óxido cuproso. Como los átomos son indivisibles, cada átomo

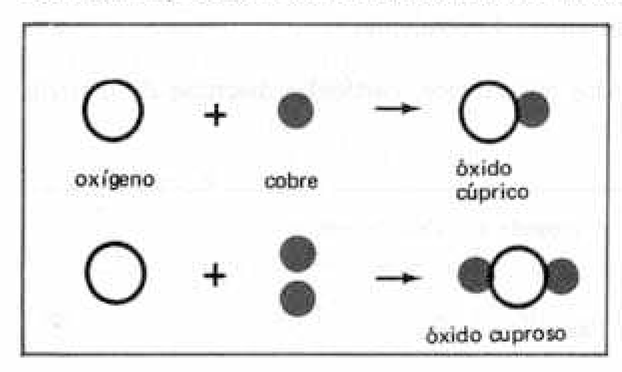


Fig. 1-3.–Según reaccione un átomo de oxígeno con uno o dos átomos de cobre se forman dos sustancias diferentes: el óxido cúprico y el óxido cuproso.

de oxígeno no podrá unirse con un número no entero de átomos de cobre. Por tanto, las masas de cobre que se combinan con una misma de oxígeno estarán en la relación 2: 1, es decir, de los números enteros sencillos.

1-5. Ley de los volúmenes de combinación.

Las anteriores leyes de las combinaciones son leyes *ponderales,* es decir, se refieren a los pesos de las sustancias que entran en juego en las reacciones químicas.

Esta, por el contrario, es una ley *volumétrica,* que fue descubierta también empíricamente por Gay-Lussac [6] estudiando los volúmenes de los gases reaccionantes y resultantes.

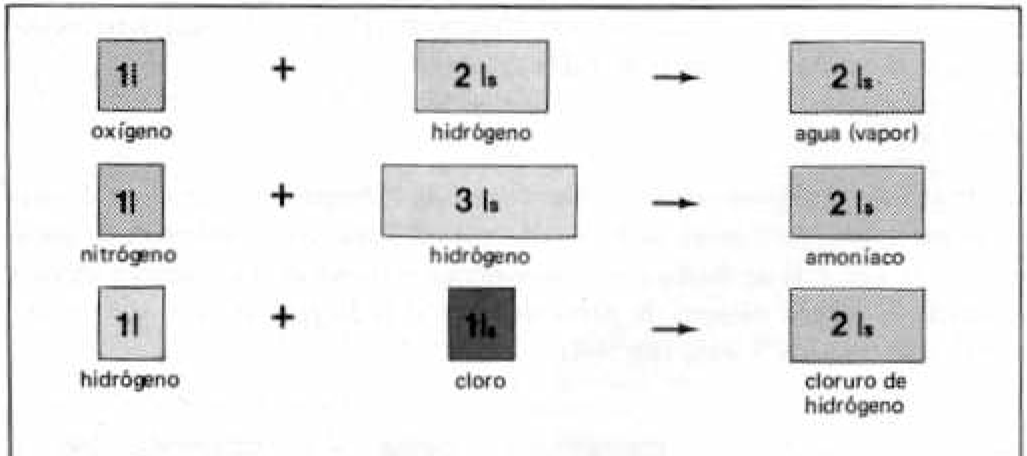


Fig. 1-4.–Los volúmenes de los gases que intervienen en una reacción están en la relación de números enteros sencillos.

Las experiencias realizadas (fig. 1-4) pueden resumirse en el siguiente enunciado:

Los volúmenes, medidos en las mismas condiciones, de las sustancias gaseosas que intervienen en una reacción química están en una relación *de números enteros sencillos.*

Así, por ejemplo, 1 litro de oxígeno reacciona exactamente con 2 de hidrógeno, produciendo vapor de agua en un volumen, además, de 2 litros exactos.

[6] Fue dada a conocer en 1808.

Gay-Lussac comprobó esto no sin cierta sorpresa, habida cuenta que las reacciones entre sólidos, líquidos o gases se efectúan en relaciones ponderales bastante poco sencillas.

1-6. Hipótesis de Avogadro.

Avogadro, tratando de explicar los resultados obtenidos por Gay-Lussac dentro de la teoría atómica, emitió la hipótesis [7] de que:

A igualdad de presión y temperatura, en volúmenes iguales de todos los gases *existe el mismo número de moléculas.*

Una consecuencia muy importante de esta hipótesis es la deducción de que las moléculas de los gases elementales son *biatómicas* (H_2, Cl_2, O_2, etc.) y no monoatómicas, como hasta entonces se había creído.

¿Cómo se deduce?

Si fueran monoatómicas, al reaccionar 1 litro de hidrógeno y 1 de cloro debería obtenerse 1 litro de cloruro de hidrógeno y no 2 litros, como realmente se obtiene, puesto que éste se forma por unión átomo a átomo de hidrógeno y cloro y resultaría el mismo número de partículas que el hidrógeno o cloro de partida, por lo que ocuparía 1 litro (fig. 1-5).

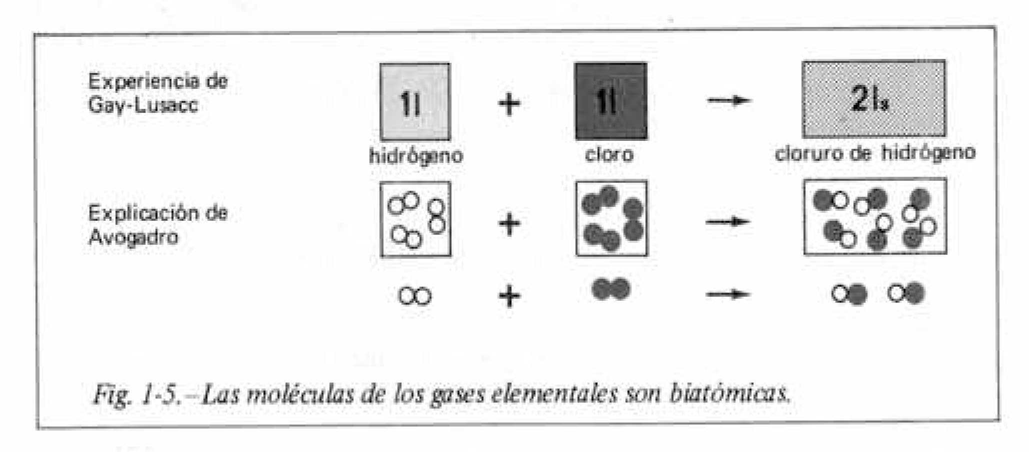


Fig. 1-5.–Las moléculas de los gases elementales son biatómicas.

[7] En 1811.

1-7. Pesos atómicos y moleculares.

Dalton establece en sus postulados que las distintas clases de átomos tienen un peso atómico diferente.

Si no fuera así, los cuerpos reaccionarían gramo a gramo o en una relación ponderal diferente a la 1:1, pero siguiendo números enteros: 1:2, 3:2, etc. La experiencia, desde luego, no confirma esto (1 gr. de sodio reacciona con 1,54 de cloro, etc.).

Habrá entonces elementos constituidos por átomos más pesados y otros por átomos más ligeros.

Para medir esta propiedad se necesita fijar una *unidad*. En un principio se tomó como patrón, muy lógicamente, el átomo más ligero: el hidrógeno, al que se asignó el valor de 1.

Así, si un elemento tiene un *peso atómico* de 40, quiere decir que sus átomos son 40 veces más pesados que el átomo de hidrógeno.

Actualmente, a fin de determinarlos con más exactitud, se toma como unidad a 1/12 del peso de un isótopo del carbono: el C^{12}. De esta manera, el átomo de hidrógeno resulta entonces con un peso atómico de 1,008 u. m. a.[8].

En un compuesto no puede hablarse de su peso atómico, sino de su *peso molecular*, que será la suma de los pesos de los átomos que lo constituyen.

Por ejemplo, el agua, H_2O, tendrá un peso molecular de $2 \times 1 + 16 = 18$ u. m. a.

Aunque por costumbre se siguen llamando pesos atómicos y moleculares, en rigor es más correcto hablar de *masas atómicas* de los elementos y *masas moleculares* de los compuestos, ya que el concepto de peso está derivado del de masa y exige un campo gravitatorio para su puesta en evidencia.

1-8. Concepto de mol.

Como en las experiencias ordinarias no manejamos cantidades del orden del átomo o molécula, sino del orden del gramo, nos resulta útil, para comparar cantidades de diferentes materias, introducir el concepto de *mol*.

---

[8] Unidades de masa atómica (u. m. a.).

En un principio el mol puede definirse como: el número de gramos de una sustancia igual a su peso molecular [9].

Así, por ejemplo, si:

el P_m del agua (H_2O) es 18, su mol será 18 grs.
el P_m del oxígeno (O_2) es 32, su mol será 32 grs.

Según se ve, el mol puede considerarse como un *múltiplo enorme del peso de las moléculas.* Tan enorme como para hacer que la cantidad que resulte nos sea manejable.

Y como los moles de dos sustancias cualesquiera están en la relación de sus pesos moleculares, deben contener el mismo número de moléculas.

¿Cuál es este número de moléculas?

El número de moléculas contenido en un mol de cualquier sustancia se llama número de Avogadro [10], N_o.

$$N_o = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

Ahora podemos conocer el peso de las moléculas en gramos:

$$\frac{\text{Mol}}{N_o} = \text{peso molécula} \qquad \text{P. ej.} \begin{cases} \text{molécula } H_2 = 3{,}35 \cdot 10^{-24} \text{ grs.} \\ \text{molécula } O_2 = 5{,}3 \cdot 10^{-23} \text{ grs.} \end{cases}$$

Con esto, el concepto primitivo de mol se ha ampliado, y modernamente se define el mol como:

La cantidad de cualquier materia que contiene un número de Avogadro, N_o, de partículas.

Ya sean estas partículas moléculas, átomos, iones, electrones, etc. [11].

---

9 Por ello también ha recibido el nombre de molécula-gramo.

10 Fue determinado por vez primera mediante medidas ópticas por Rayleigh en 1875.

11 Con lo cual desaparecen también los conceptos de átomo-gramo e ión-gramo. Puede hablarse de un mol de átomos o iones.

1-9. Pesos moleculares de gases.

Como, por definición, un mol de cualquier sustancia contiene el mismo número de moléculas y, según Avogadro, el mismo número de moléculas de gases ocupan volúmenes iguales:

Un mol de cualquier gas ocupa en idénticas condiciones el mismo volumen.

Este volumen en condiciones normales (0° C y 760 mm.) puede comprobarse experimentalmente que es de *22,4 litros*[12], y se conoce con el nombre de *volumen molar*.

Así:

$$\left.\begin{array}{l} 17 \text{ grs. de } NH_3 \\ 32 \text{ grs. de } O_2 \\ 44 \text{ grs. de } CO_2 \end{array}\right\} \text{ ocupan 22,4 l. en c. n.}$$

Para determinar el peso molecular de un *gas* procederemos entonces a la inversa. Bastará con averiguar cuánto pesan 22,4 l. del mismo en condiciones normales.

PROBLEMA RESUELTO 1-1.

Determinar el peso molecular de un gas sabiendo que 3,12 gr. del mismo en condiciones normales ocupan un volumen de 2,5 l.

Solución:

El número de moles de gas será:

$$\text{Número de moles} = \frac{\text{gr.}}{P_m} = \frac{3{,}12}{P_m}$$

Ahora bien, un mol de este gas en condiciones normales ocupará un volumen de 22,4 l. Se puede, pues, escribir la siguiente proporción:

$$\frac{1}{3{,}12/P_m} = \frac{22{,}4}{2{,}5}$$

despejando el valor de P_m se obtiene:

$$P_m = 28$$

---

[12] Conviene recalcar que este volumen se refiere exclusivamente a gases. Así, por ejemplo, 1 mol de agua en estado líquido ocupa 18 cc., mientras que en estado gaseoso (100° C y 1 atm.) ocupa 30.600 cc. (si el agua fuera gaseosa en c. n., ocuparía entonces 22.400 cc., por supuesto).

Otro método para determinar el peso molecular de un gas se lleva a cabo midiendo su densidad relativa respecto a otro; por ejemplo, el hidrógeno.

El razonamiento es el siguiente:

Peso de un vol. (cualquiera) de gas A = peso 1 molec. A × n molec.

Peso: igual vol. (mismas condic.) de H_2 = peso 1 molec. H_2 × n molec.

Dividiendo miembro a miembro:

$$D_{A(H_2)} = \frac{P_m \text{ de } A}{P_m \text{ de } H_2\,(=2)}, \text{ de donde, } P_m \text{ de } A = 2 \cdot D_{A(H_2)}$$

siendo $D_A(H_2)$ la densidad del gas A, cuyo peso molecular se desconoce, con respecto al hidrógeno.

1-10. Peso equivalente.

a) *Ley de las proporciones equivalentes.*

Supongamos que hemos realizado cuatro reacciones diferentes del hidrógeno con otros cuatro elementos. Los resultados obtenidos nos indican que 1 gr. de hidrógeno se combina con 8 grs. de oxígeno y con 20 grs. de calcio y con 35,5 grs. de cloro y con 23 grs. de sodio (fig. 1-6).

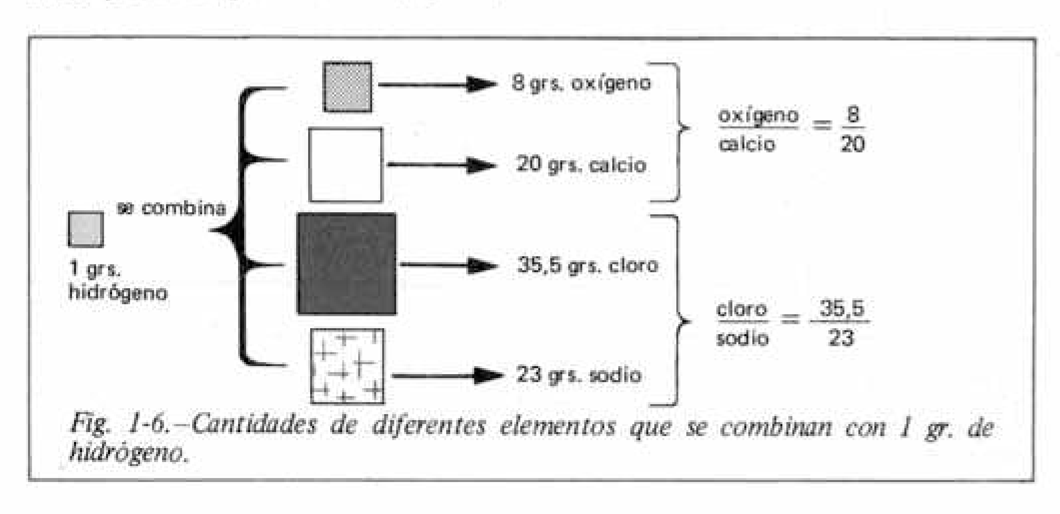


Fig. 1-6.–Cantidades de diferentes elementos que se combinan con 1 gr. de hidrógeno.

De aquí surge la ley de las proporciones equivalentes que afirma que los pesos de diferentes elementos que se combinan con un mismo peso de otro elemento dan la relación *en que ellos se combinan entre sí* (o multiplicada por un número sencillo).

Así, por ejemplo, el oxígeno reaccionará con el calcio en la proporción 8:20, etc.

b) *Concepto de peso equivalente.*

Todas las anteriores cantidades de elementos tienen, pues, la misma capacidad de combinación química, es decir, se equivalen químicamente.

A igualdad de peso, el hidrógeno tiene mayor capacidad [13] para combinarse químicamente que el oxígeno, por ejemplo.

Se define el *peso equivalente* de un elemento (o compuesto) como la cantidad del mismo que se combina o reemplaza a 1 parte de hidrógeno [14].

c) *Ejemplos de peso equivalente.*

Por tanto,

$$P_{eq} = \frac{P_{at}}{v}$$

siendo v la valencia del elemento, es decir, el número de átomos de hidrógeno que pueden unirse o ser sustituidos por un átomo del elemento (fig. 1-7).

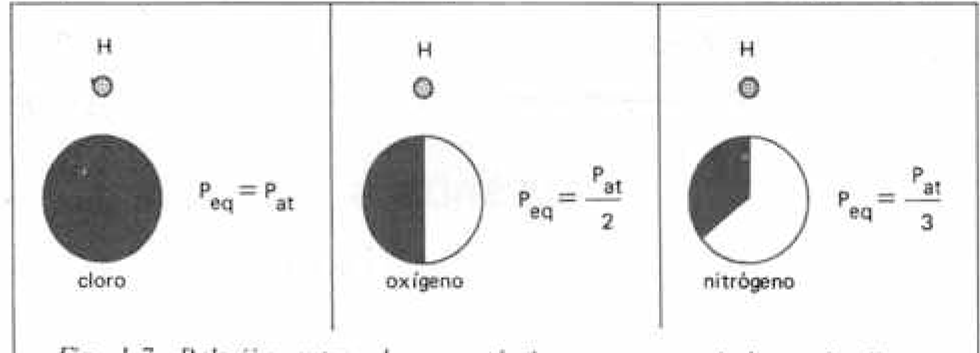


Fig. 1-7.–Relación entre el peso atómico y peso equivalente de diversos elementos.

[13] Esto no quiere decir mayor facilidad.

[14] Caso de que no se combine directamente con el hidrógeno, se determinará por procedimientos indirectos.

No ya sólo los elementos, sino también los compuestos, tienen peso equivalente. En este caso:

$$P_{eq} = \frac{P_m}{n}$$

Aquí v queda sustituida por n (no puede hablarse de valencia de un compuesto). ¿Qué es n? Veamos algunos ejemplos:

H_2, n = 2	$Al(OH)_3$, n = 3
CaO, n = 2	NO_3H, n = 1

En el caso de H_2, n = 2 porque puede suministrar 2 átomos de hidrógeno. El CaO, al reaccionar con un ácido reemplaza 2 hidrógenos; $Al(OH)_3$, 3, y NO_3H suministra 1.

En las reacciones de oxidación-reducción, n es el número de electrones ganados o perdidos por el elemento o compuesto.

d) *Concepto de equivalente.*

El equivalente-gramo o simplemente el equivalente es el peso equivalente expresado en gramos.

Es un concepto bastante útil, pues, en una primera aproximación, podemos admitir que los cuerpos reaccionan equivalente a equivalente.

1. CUESTIONES

1-1. Es cierta o falsa la siguiente afirmación: «Un mol de agua contiene un número de Avogadro de moléculas y a 0° C y 760 mm. ocupa 22,4 litros.» Razonar la respuesta.

1-2. Es cierta o no la siguiente afirmación: «En un mol de sulfato de aluminio, si se encuentra en condiciones normales, habrá contenidos $3 \cdot 6{,}02\ 10^{23}$ átomos de azufre.»

1-3. El cromo forma tres óxidos diferentes en los cuales los porcentajes de cromo son, respectivamente, 52,0, 68,4 y 76,5. Comprobar con estos datos la ley de las proporciones múltiples.

1-4. ¿Por qué 1 litro de gas nitrógeno y 3 litros de hidrógeno se combinan para dar 2 litros de amoníaco?

1-5. ¿El volumen de un mol de cualquier gas es siempre el mismo en condiciones normales? ¿Y en otras condiciones?

1-6. ¿Cuál será el número de moléculas, volumen y número de gramos, de un mol de metano en condiciones normales? Razonar la respuesta.

1-7. ¿Es cierto que un gramo de oxígeno reacciona con dos gramos de hidrógeno para dar tres gramos de agua?

1-8. ¿Las reacciones entre los elementos se producen mol a mol?

1-9. ¿Cuál será el peso equivalente de las siguientes sustancias?:

a) N_2 *b)* H_3PO_4 *c)* Al *d)* NaOH

LECTURA 1 PRINCIPIOS DE CONSERVACION

Lavoisier y el principio de conservación de la masa.

Existen en las ciencias físicas y químicas los llamados *principios de conservación*, que por su gran generalidad pueden considerarse como los pilares fundamentales de todo el edificio de la ciencia, derivándose de ellos gran cantidad de leyes y unificando los diversos campos de estas ciencias.

Los principios de conservación tienen de común el establecer que, sea lo que suceda en un sistema de cuerpos en interacción, hay ciertas magnitudes medibles (la masa, cantidad de movimiento o energía totales), que permanecen constantes en determinadas condiciones.

Recordemos que el pensamiento griego gira en torno al tema del movimiento (pero el movimiento en su sentido filosófico de cambio). En sus cosmogonías nos encontramos con un paso común fundamental en el proceso de constitución del mundo: es el paso del caos primitivo, confuso y azaroso, al cosmos, ordenado y sometido a leyes naturales. En conexión con esto aparece la idea de que debajo de todo cambio, de todo movimiento, subyace *algo que no cambia*, que permanece inmutable, lo cual hace que el mundo sea susceptible de ser comprendido.

Parménides y Heráclito disputan sobre este problema, y para conciliar sus posturas intervendrán Anaxágoras, Empédocles, Leucipo y Demócrito con sus teorías pluralistas, Platón con las Ideas y Aristóteles con la teoría hilemórfica.

Pues bien, si analizamos detenidamente los principios de conservación en las ciencias físico-naturales, podremos comprobar su estrecha conexión con el pensamiento griego.

Los principios de conservación rompen el caos de las apariencias y llaman la atención hacia algo que permanece constante. Señalan que el desorden que a simple vista se nos aparece en los fenómenos naturales «está montado» sobre un determinado orden.

Por supuesto que estos principios no nos son dados de modo inmediato. De la simple aprehensión de los fenómenos que acontecen en el mundo no podemos descubrir, por ejemplo, que la energía se conserva, sino que esto nos lleva al otro extremo, ya que supone la etapa final del proceso de construcción de la ciencia. Y por aquí, podríamos discutir entonces si son estrictamente leyes *naturales* o no, en el sentido de conocer la participación que en ellas tiene no sólo la naturaleza, sino también el hombre. ¿Es simplemente un secreto que el hombre desvela a la naturaleza o es copartícipe con ella en su elaboración? Hay que tener presente que él, al hacer la ciencia, ha ido creando conceptos científicos, que son conceptos *artificiales*, por muy familiarizados que estemos con ellos (aceleración, temperatura, energía, etc.), alguno de los cuales, la energía, comprueba que *se ajusta* a principio de conservación.

Como ejemplo de todo lo dicho vamos a hacer una referencia histórica al surgimiento del principio de conservación de la masa.

Previamente a su enunciado había sido necesario definir el concepto de *masa*. La masa deriva del antiguo concepto filosófico de *materia*, pero ésta, al no ser mensurable, no puede entrar en la ciencia. «Materia» es un concepto metafísico, luego «cantidad de materia» no es nada mensurable. Pero la materia tiene propiedades sensibles. Pues bien, y ésta es la gran aportación de Newton, la resistencia que opone la materia a ser movida si está quieta, o detenida, si en movimiento, es lo que se define como masa.

En 1789 Lavoisier enuncia por vez primera el principio de conservación de la masa en su *Traité elementaire de chimie:*

> «Debemos considerar como un axioma incontestable que en todas las operaciones del Arte y la Naturaleza nada se crea; la misma cantidad de materia existe antes y después de un experimento ... y no ocurre otra cosa que cambios y modificaciones en la combinación de estos elementos. Todo el arte de realizar experimentos químicos depende de este principio.»

El significado que da a «cantidad de materia» es el de peso (o masa). En efecto, la raíz del gran impulso que Lavoisier dio a la Química (es considerado el padre de la Química moderna) es el empleo de la *balanza* como instrumento fundamental de trabajo. ¿Y qué supone esto? Ni más ni menos que emplear un lenguaje *cuantitativo*, matemático, al modo como había hecho Galileo en el campo de la física unos dos siglos antes.

Hoy día, el principio de Lavoisier nos parece evidente, casi de «sentido común». Pero hemos de tener en cuenta que el llamado «sentido común» es función del contexto cultural

de cada época y fruto de una radical, a veces, evolución. Vamos a examinar la época inmediatamente anterior a Lavoisier y nos apercibiremos de que lo evidente no era de ningún modo el principio de conservación de la masa, sino precisamente todo lo contrario, de la misma manera que para los griegos era de «sentido común» que el Sol girase alrededor de la Tierra, que es lo que «se ve».

Aún en el siglo XVIII quedaron en la ciencia reliquias de la teoría de Empédocles de los cuatro elementos y las cuatro cualidades primarias, que, recogida por Aristóteles y avalada por su enorme prestigio, había servido a la Alquimia como herramienta de trabajo. Según esta doctrina, como la tierra era una mezcla de frío y sequedad y el agua, de frío y humedad, si la humedad se cambiaba en sequedad, si se calentaba a ebullición, el agua podía transformarse en tierra. Esto había sido mantenido incluso por científicos de la talla de Boyle y Newton. Newton afirmó que «la Naturaleza parece complacerse con transmutaciones», y concretó: «El agua, por medio de frecuentes destilaciones, se transforma en tierra estable.»

En 1770 Lavoisier acabó con la antigua leyenda. Experimentando con recipientes perfectamente limpios, demostró cuantitativamente que la cantidad de materia sólida hallada en una masa de agua calentada durante ciento un días procedía de la vasija y el agua en sí no había sufrido cambio alguno, siendo su peso igual al del agua con la que se inició el experimento.

Poco más tarde (1774-78) se ocupó de la idea predominante de que la masa podía cambiarse por reacciones químicas. Cuando se calcinaban los metales aumentaba su masa, pero Lavoisier demostró que esto ocurría simplemente porque extraía del aire alguna cosa, que identificó como oxígeno, que en esos años (1774) había descubierto Priestley. Teniendo en cuenta esto, la masa total no mostró cambio alguno.

Así propuso la idea de que la masa es algo permanente e indestructible, algo que se conservaba pese a todos los cambios. Newton había defendido la idea de una masa que permanecía constante a través de todos los cambios de movimiento, dinámicos. Lavoisier demostraba a continuación que lo mismo era cierto para los cambios químicos.

2 ATOMO

2-1. La división del átomo y posteriores teorías sobre su estructura.

a) *Las principales partículas elementales.*

Aunque se sospechaba desde las experiencias electrolíticas que realizó Faraday en 1830, fue en los últimos años del siglo XIX cuando se comprobó que el átomo era *divisible* y poseía, además, naturaleza *eléctrica.*

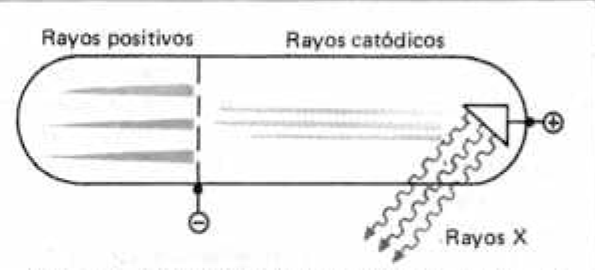


Fig. 2-1. Descarga eléctrica en un tubo a un vacío de 10^{-3} mm, con cátodo perforado y ánodo de forma especial (anticátodo). En estas circunstancias se producen simultáneamente rayos catódicos, rayos anódicos o positivos y rayos X.

Tales conclusiones llegaron de un lugar inesperado: del estudio de las descargas eléctricas en los tubos de vacío (fig. 2-1). Thomson descubrió así en 1897 el *electrón,* partícula constituyente de los llamados rayos catódicos. Wien y más tarde Thomson, en 1906, identificaron el *protón* en los rayos canales o positivos cuando el tubo se había llenado inicialmente de hidrógeno. El descubrimiento del *neutrón* fue bastante posterior. Lo realizó Chadwick en 1932, identificando las partículas producidas al bombardear el berilio con partículas α.

b) *El primer modelo atómico.*

La primera hipótesis acerca de la estructura del átomo fue dada por Thomson poco después de descubrir el electrón. El átomo sería una esfera material de electricidad positiva dentro de la cual, como gránulos, se encontrarían los elec-

trones negativos. Prácticamente la totalidad de la masa del átomo estaría asociada a la electricidad positiva, lo que estaba de acuerdo con los resultados experimentales.

c) *El átomo nuclear de Rutherford.*

Un paso decisivo en el estudio de la estructura del átomo fue dado en 1911 por Rutherford al descubrir que el átomo poseía un *núcleo central*. La totalidad de la carga positiva se hallaba concentrada en él y los electrones giraban a su alrededor como si fuera un sistema planetario en miniatura. El átomo, pues, estaba «hueco». Rutherford llegó a esta conclusión haciendo incidir partículas α sobre una delgada lámina metálica. Observó que algunas partículas sufrían desviaciones considerables, incluso podían emerger por el mismo lado que entraban (fig. 2-2). Y esto no era posible sin suponer la existencia de enormes fuerzas eléctricas positivas asentadas sobre grandes masas. Eran los núcleos atómicos.

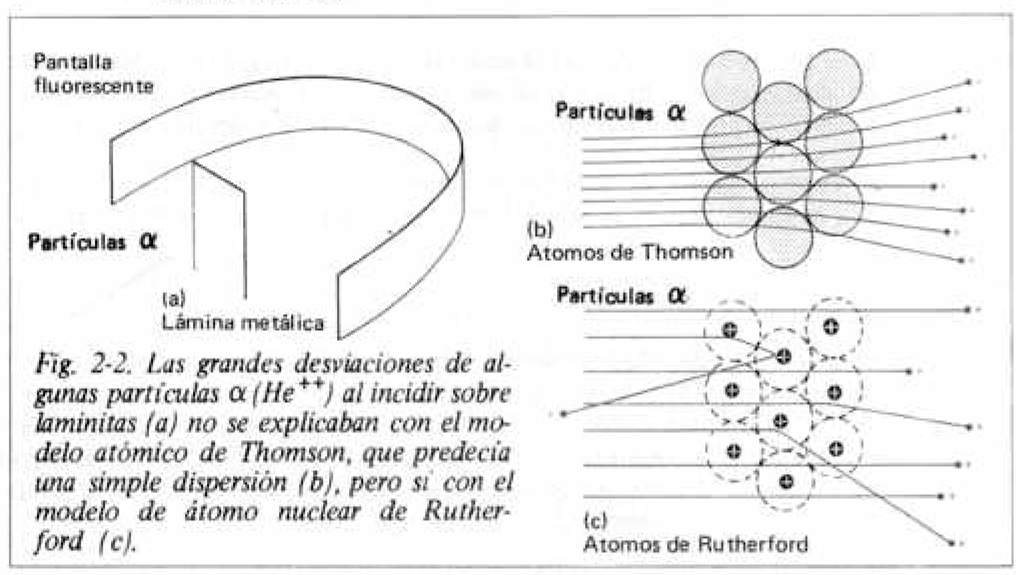


Fig. 2-2. Las grandes desviaciones de algunas partículas α (He^{++}) al incidir sobre laminitas (a) no se explicaban con el modelo atómico de Thomson, que predecía una simple dispersión (b), pero sí con el modelo de átomo nuclear de Rutherford (c).

El modelo de Rutherford, no obstante, estaba en contradicción con las leyes electromagnéticas clásicas y además no explicaba el espectro de los gases, discontinuo, formado por rayas a unas frecuencias características.

d) *Modelo cuántico de Bohr.*

Bohr se apuntó un gran triunfo al conseguir explicar en 1913 el espectro del átomo de hidrógeno (el más sencillo de todos, fig. 2-3). Su mayor aportación consistió en aplicar al modelo de Rutherford la *teoría cuántica* de la radiación, dada en 1900 por Planck. Los electrones no pueden girar a cualquier distancia alrededor del átomo, sino en ciertas órbitas solamente. Cuando un electrón salta de una órbita de mayor energía a otra (más cercana al núcleo), la diferencia de energía se emite en forma de radiación (fotón) de frecuencia determinada según la ecuación de Planck $E = h \cdot \nu$. Por esto, el espectro de un elemento es *discontinuo*, formado por unas cuantas rayas. Bohr introdujo tres postulados, alguno bastante arbitrariamente, y así explicó de un modo semiempírico las frecuencias del espectro del átomo de hidrógeno.

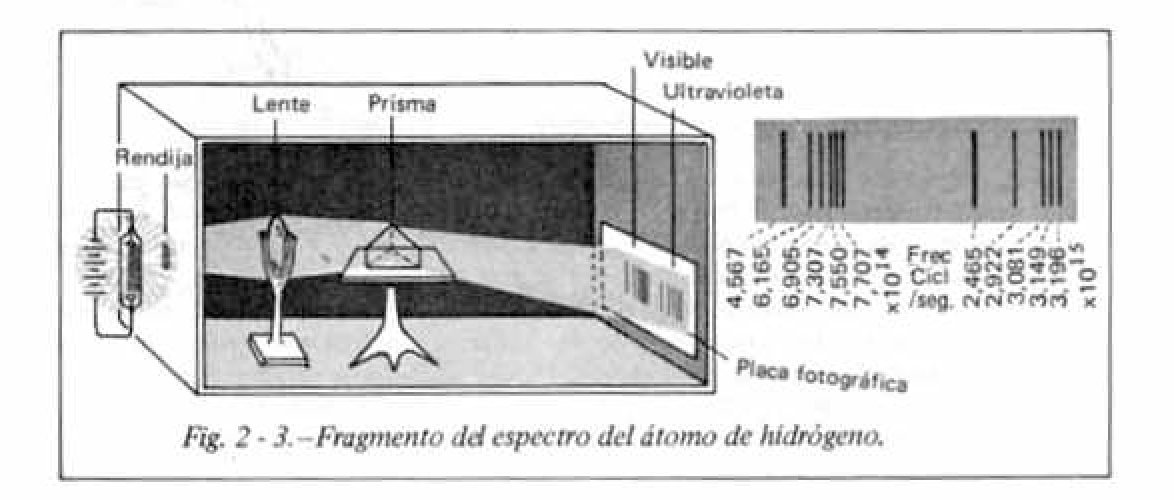


Fig. 2 - 3.–Fragmento del espectro del átomo de hidrógeno.

Unos años más tarde, al situar el átomo en un campo magnético, se hizo patente un desdoblamiento de las rayas en varias muy próximas (efecto Zeeman). Sommerfeld (1916) consideró que las órbitas podían ser también elípticas.

El modelo atómico de Bohr-Sommerfeld tiene como principales defectos que sólo es válido para el átomo de hidrógeno [1] y además no explica por qué los átomos se unen para formar moléculas.

c) *El modelo actual de la Mecánica Ondulatoria.*

El atractivo modelo de Bohr-Sommerfeld que representa al átomo como un microsistema solar ha sido hoy día abandonado. Heisenberg afirmó en 1926 que es imposible *predecir* simultáneamente con absoluta certeza dónde se encuentra el electrón y cómo se está moviendo [2]. Ya De Broglie en 1923 había propuesto que el electrón, y con él toda la materia, posee una *naturaleza dual:* puede comportarse como *onda* y como *corpúsculo*.

La *Mecánica Cuántica u Ondulatoria*, desarrollada entre 1925-27 principalmente por Schrödinger, Heisenberg y Dirac, tiene su origen en la hipótesis de De Broglie y engloba el principio de Heisenberg e ideas cuánticas.

El movimiento del electrón en un determinado nivel cuántico sólo puede predecirse como una *probabilidad*, mediante el complicado aparato matemático de la Mecánica Ondulatoria.

Los números cuánticos introducidos arbitrariamente en el modelo anterior salen aquí de forma natural como únicos valores que hacen posible la resolución de las ecuaciones de la Mecánica Ondalutoria aplicadas al átomo.

---

[1] O para átomos con un solo electrón en la capa exterior, como el litio, etc.

[2] Principio de Incertidumbre.

Desaparece el concepto de órbita, circular o elíptica, por la que se movía el electrón y queda sustituido por el concepto de *orbital*, que es un cierto volumen dentro del cual existe la máxima probabilidad de encontrar al electrón.

Persiste el concepto de *nivel cuántico* (o capa, según Bohr). Los orbitales dentro de un nivel cuántico no son todos iguales. Difieren en forma y energía. Estos constituyen los *subniveles* dentro del nivel energético correspondiente.

2-2. Estructura del átomo.

Conforme a las ideas actuales, el átomo está constituido fundamentalmente por tres tipos de partículas:

	Carga	*Masa (u. m. a.)*
Electrón (e)	—1	1/1840
Protón (p)	+1	1
Neutrón (n)	0	1

¿Cómo se disponen estas partículas en el átomo?

Los protones y neutrones forman un *núcleo* central extremadamente pequeño. Unas 100.000 veces más pequeño que el volumen total del átomo [3]. Y en la *corteza* se mueven los electrones, que definen el volumen del átomo.

Desde el punto de vista eléctrico, nos encontramos, pues, con el núcleo, que es positivo, y la corteza, negativa [4]. Ambas cargas en total son iguales, por lo que el átomo es neutro. Desde el punto de vista másico, en el núcleo reside prácticamente la totalidad de la masa del átomo [5].

Un elemento se distingue, entonces, de otro en que sus átomos tienen un número diferente de partículas elementales.

2-3. Número atómico.

Al disponer los elementos del más ligero al más pesado se comprueba que al pasar

[3] Puede decirse, desde este punto de vista, que el átomo está «hueco».

[4] Un átomo de la llamada *antimateria* está formado por un núcleo (antiprotones + antineutrones) negativo y una corteza (positrones) positiva.

[5] Sólo 1 cc. de núcleos pesaría algo más de 100 millones de toneladas.

de uno al siguiente el número de protones (y, por tanto, el de electrones) aumenta en 1.

Así el elemento más ligero, H, 1 protón;
el siguiente, He, 2 protones;
el inmediato, Li, 3 protones;
etc.

El número de protones se llama *número atómico* (Z) y, como se observa, es el número que indica su orden.

Un elemento, más concretamente, se caracteriza por un número determinado de protones. Así, todo átomo con tres protones será litio, independientemente del número de las otras partículas.

¿Por qué un elemento se caracteriza por el número de protones y no el de neutrones o electrones?

Se conocen dos variedades estables de átomos con 3 protones:

(1) 3 p, 3 n, 3 e. A = 6 } ambos son Li
(2) 3 p, 4 n, 3 e. A = 7 }

Las dos variedades se diferencian en el número de neutrones y, por tanto, en su peso atómico, que, en este caso, recibe el nombre de *número másico*, A (si N es el número de neutrones, A = N + Z).

Se dice entonces que el litio tiene dos *isótopos*. Isótopos son, pues, átomos que poseen el mismo Z, pero distinto A.

De aquí el porqué de los pesos atómicos fraccionarios:

		Abundancia	
cloro	17 p, 18 n, 17 e. A = 35	75 %	$P_{at} = 35{,}5$
	17 p, 20 n, 17 e. A = 37	25 %	

Según se aprecia, el peso atómico[6] de un elemento está en función de la abundancia de sus isótopos.

[6] El peso atómico es intermedio entre los números másicos de los isótopos del elemento. Es una magnitud más «a bulto», más química. Al contrario sucede con los números másicos, aproximadamente enteros, que son más individualizados, más físicos.

Por otra parte, también puede existir de un modo estable:

3 p, 4 n, 2 e

Se trata de un átomo con carga o *ión*. Concretamente, el Li^+ (y no el He^+, pues las partículas que caracterizan a un elemento son los protones y no los electrones).

2-4. Niveles cuánticos.

Consideremos la disposición de los electrones en la corteza del átomo.

¿Cómo se distribuyen los electrones? ¿Pueden ocupar cualquier lugar del espacio alrededor del núcleo?

Los datos experimentales demuestran que esto no es exactamente posible. Los electrones sólo pueden moverse en determinadas regiones del espacio en torno al núcleo. El átomo está, pues, *cuantizado*.

El electrón en estos *niveles cuánticos* o permitidos [7] poseerá una energía determinada, que será tanto mayor cuanto más alejado esté el nivel cuántico del núcleo.

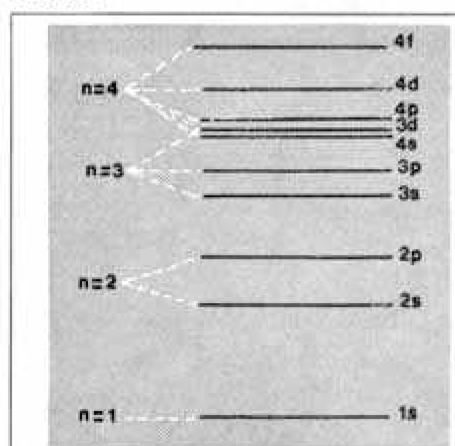


Fig. 2 - 4.–Niveles y subniveles energéticos de un átomo.

Cada nivel cuántico o de energía está dividido en un cierto número de *subniveles*, según los tipos diferentes de *orbitales* que contenga (fig. 2-4).

[7] Corresponden a las antiguas capas K, L, M, etc., de la teoría de Bohr.

2-5. Orbitales.

Un *orbital* es un volumen del espacio por donde puede moverse un electrón [8].

Los orbitales dentro de un nivel cuántico no son todos iguales. Difieren en forma y también en energía. De ahí la aparición de subniveles.

Los distintos tipos de orbitales se designan por las letras *s, p, d, f*.

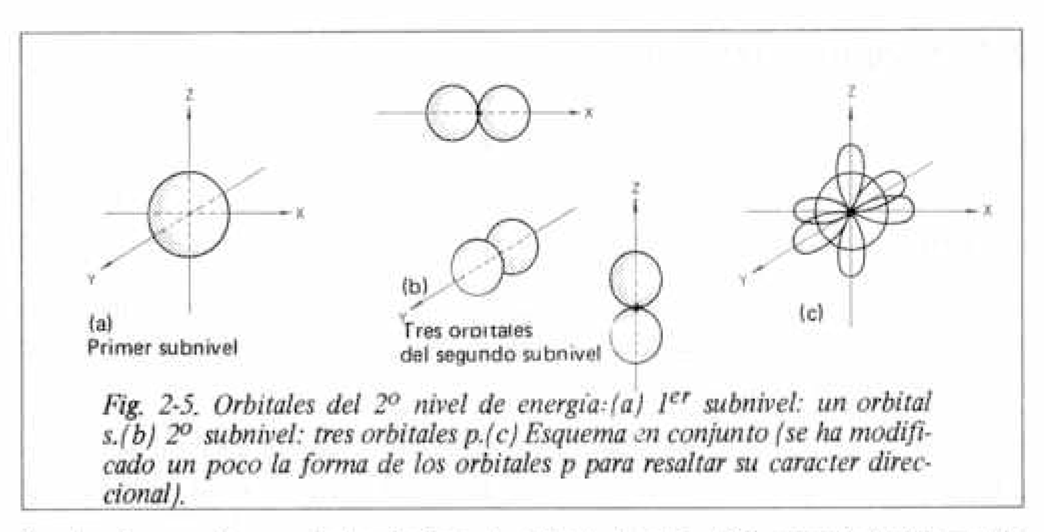


Fig. 2-5. Orbitales del 2º nivel de energía: (a) 1er subnivel: un orbital s. (b) 2º subnivel: tres orbitales p. (c) Esquema en conjunto (se ha modificado un poco la forma de los orbitales p para resaltar su caracter direccional).

Dentro de un mismo nivel cuántico el orbital de más baja energía (primer subnivel es el orbital *s*, de forma esférica. Los distintos orbitales van creciendo sucesivamente en energía (fig. 2-5).

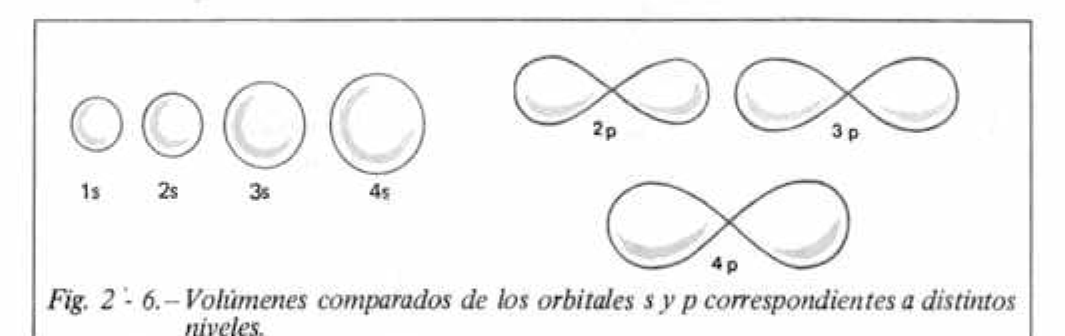


Fig. 2 - 6.–Volúmenes comparados de los orbitales s y p correspondientes a distintos niveles.

Los orbitales de un mismo tipo de cada nivel cuántico de energía creciente poseen idéntica forma, pero su volumen es cada vez mayor (fig. 2-6).

---

[8] O más rigurosamente, donde existe la máxima probabilidad de encontrar al electrón.

2-6. Números cuánticos.

Todo orbital viene caracterizado por los valores de tres *números cuánticos* designados por las letras *n, l, m*. Veamos su significado:

Cada nivel cuántico viene definido por un valor de *n*. Así, para el nivel de menor energía (más cercano al núcleo) $n = 1$ [9]. Para el siguiente, $n = 2$, etc.

El segundo número cuántico, *l*, caracteriza a cada subnivel, o sea a los distintos tipos de orbitales dentro de un nivel cuántico. Y así, son sinónimos $l = 0$ con los orbitales *s*; $l = 1$, con los *p*; $l = 2$, con los *d*; $l = 3$, con los *f*.

El número cuántico *m* expresa la orientación espacial (cuantizada también) permitida para un mismo tipo de orbital (fig. 2-7).

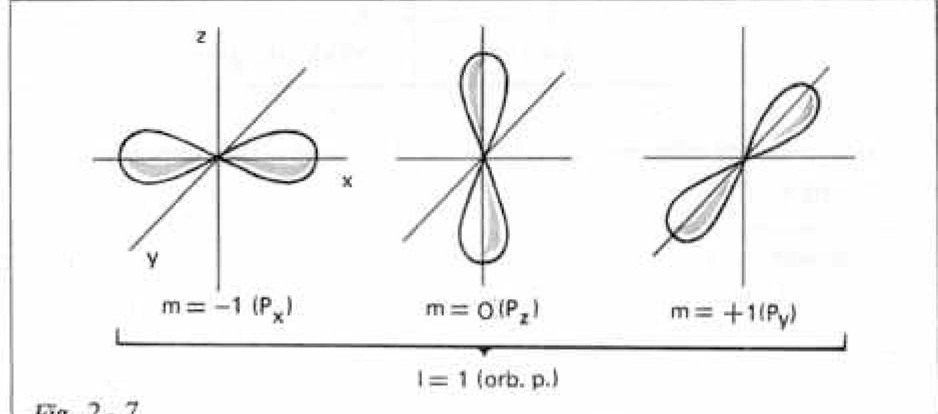


Fig. 2 - 7.

Las tres orientaciones posibles de los orbitales p. Cada una viene caracterizada por un número cuántico m diferente. (Se ha modificado un poco la forma del orbital para exagerar su carácter direccional).

Por otra parte, todo electrón en un átomo viene definido, además de por los tres números cuánticos anteriores que corresponden al orbital que ocupa [10], por un cuarto número cuántico, *s*, que indica el sentido de giro del electrón sobre sí mismo.

---

[9] Corresponde a la antigua capa K de Bohr.

[10] La ordenación de las órbitas, aunque difieran algo en energía, es similar en todos los átomos, ya estén ocupadas o desocupadas. Es decir, el átomo de hidrógeno tiene los mismos orbitales que el uranio, aunque sólo uno contenga su electrón.

2-7. Valores de los números cuánticos.

En la tabla 2-1 se resumen los cuatro números cuánticos, su significado y los valores que pueden tomar.

TABLA 2-1. NUMEROS CUANTICOS

Número cuántico	*Nombre adicional*	*Valores posibles*	*Significado*
n	principal	1, 2, 3...	nivel energético
l	secundario	$0 \ldots (n-1)$	subnivel energético (tipo de orbitales: *s, p, d, f*)
m	magnético	$-l \ldots 0 \ldots +l$	orientación del orbital
s	spin	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	sentido de giro del electrón

De los valores de los números cuánticos pueden sacarse las importantes conclusiones siguientes:

1) *En el primer nivel no hay más que un orbital* s. *Los orbitales* p *aparecen a partir del segundo nivel; los* d, *a partir del tercero, y los* f, *a partir del cuarto.*

En efecto:

Primer nivel: $n = 1$ y, por tanto, $l = 0$ (orbital *s*).

Segundo nivel: $n = 2$, y entonces l puede tomar dos valores: $l = 0$ (orbital *s*) y $l = 1$ (orbitales *p*).

Tercer nivel: $n = 3$, y, en consecuencia, l puede valer $l = 0$ (orbital *s*), $l = 1$ (orbitales *p*) y $l = 2$ (orbitales *d*).

Cuarto nivel: $n = 4$, y, por consiguiente, $l = 0$ (orbital *s*), $l = 1$ (orbitales *p*), $l = 2$ (orbitales *d*) y $l = 3$ (orbitales *f*).

Es decir:

$$n = 1 \; \{ \; l = 0 \text{ (orb. } s)$$

$$n = 2 \begin{cases} l = 0 \text{ (orb. } s) \\ l = 1 \text{ (orb. } p) \end{cases}$$

$$n = 3 \begin{cases} l = 0 \text{ (orb. } s) \\ l = 1 \text{ (orb. } p) \\ l = 2 \text{ (orb. } d) \end{cases}$$

$$n = 4 \begin{cases} l = 0 \text{ (orb. } s) \\ l = 1 \text{ (orb. } p) \\ l = 2 \text{ (orb. } d) \\ l = 3 \text{ (orb. } f) \end{cases}$$

2) *En cada nivel sólo puede existir 1 orbital* s, *3 orbitales* p, *5 orbitales* d *y 7 orbitales* f.

Veamos cómo esto es cierto:

Según el valor que puede tomar el número cuántico magnético, para $l = 0$ (orbital s) sólo es posible $m = 0$; para $l = 1$ (orbital p), $m = -1$, $m = 0$, $m = +1$; para $l = 2$ (orbital d), $m = -2$, $m = -1$, $m = 0$, $m = +1$, $m = +2$, etc.

Es decir:

$$l = 0 \text{ (orb. } s) \; \big\} \; m = 0$$

$$l = 1 \text{ (orb. } p) \left\{ \begin{array}{l} m = -1 \\ m = 0 \\ m = +1 \end{array} \right.$$

$$l = 2 \text{ (orb. } d) \left\{ \begin{array}{l} m = -2 \\ m = -1 \\ m = 0 \\ m = +1 \\ m = +2 \end{array} \right. \qquad l = 3 \text{ (orb. } f) \left\{ \begin{array}{l} m = -3 \\ m = -2 \\ m = -1 \\ m = 0 \\ m = +1 \\ m = +2 \\ m = +3 \end{array} \right.$$

2-8. Principio de exclusión de Pauli.

Este principio [11] afirma que en un mismo átomo *no* pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos *iguales*.

De este principio se deducen de inmediato dos cosas:

1) *En un orbital sólo puede haber como máximo dos electrones, que han de tener spines contrarios.*

2) *En el primer nivel pueden existir un máximo de 2 electrones; en el segundo, 8; en el tercero, 18; en el cuarto, 32, etc.*

Comprobémoslo, como ejemplo, para los dos primeros niveles:

$$1.^{\circ} \quad n = 1 \quad l = 0 \quad m = 0 \qquad \left\{ \begin{array}{l} s = +\frac{1}{2} \\ s = -\frac{1}{2} \end{array} \right.$$

[11] Fue deducido por Pauli en 1925 estudiando espectros atómicos de diversos elementos.

$$
2.^{\circ}\quad n = 2 \begin{cases} l = 0 \quad m = 0 & \begin{cases} s = +\frac{1}{2} \\ s = -\frac{1}{2} \end{cases} \\ l = 1 \begin{cases} m = +1 & \begin{cases} s = +\frac{1}{2} \\ s = -\frac{1}{2} \end{cases} \\ m = 0 & \begin{cases} s = +\frac{1}{2} \\ s = -\frac{1}{2} \end{cases} \\ m = -1 & \begin{cases} s = +\frac{1}{2} \\ s = -\frac{1}{2} \end{cases} \end{cases} \end{cases}
$$

Para indicar la *configuración electrónica* de un átomo se adopta la siguiente notación:

Por ejemplo,

C (Z = 6): $1s^2 2s^2 p^2$

Mg (Z = 12): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2$

Donde los números representan los niveles, y los exponentes, el número de electrones dentro del correspondiente orbital que se indica.

La suma, pues, de los exponentes nos dará el número de electrones que posee el átomo (coincidirá con Z).

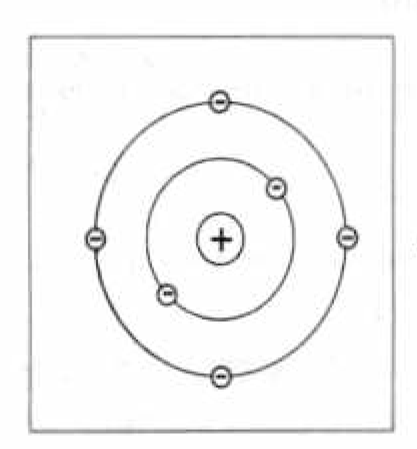


Fig. 2 - 8.–Modelo de órbitas del átomo de carbono según la teoría de Bohr.

Por otra parte, si consideramos el modelo del átomo de carbono dado por la teoría de Bohr (fig. 2-8), vemos, entre otros fallos, que los cuatro electrones corticales son semejantes, cuando sabemos que no es así, ya que dos están situados en el orbital *s* y los otros dos en los orbitales *p* con distinta energía y propiedades.

2. CUESTIONES

2-1. ¿Cómo se puede justificar la existencia de pesos atómicos fraccionarios desde el punto de vista de la estructura del átomo?

2-2. ¿Cuál es la diferencia entre órbita y orbital?

2-3. Para $n = 4$ (siendo n el número cuántico principal) escribir los orbitales posibles.

2-4. ¿Los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ tienen la misma energía? Razonar la respuesta.

2-5. ¿Por qué el número de orbitales d es 5?

2-6. ¿Puede haber en un orbital $4s$ tres electrones? Razonar la respuesta.

2-7. Los orbitales $1s$, $2s$, $3s$ y $4s$ tienen: ¿la misma energía?, ¿idéntica forma? ¿Por qué?

2-8. ¿Es cierta o falsa la siguiente afirmación: El número máximo de electrones que puede haber en cualquier orbital es 2? Razonar la respuesta.

LECTURA 2

LA FILOSOFIA JONICA Y LA TEORIA MODERNA DE LA ESTRUCTURA DE LA MATERIA

Una de las principales aportaciones de los filósofos jónicos, con independencia de la ingenuidad que podamos hallar en sus teorías vistas desde hoy, es la idea de que el mundo era algo susceptible de ser comprendido sólo con observarlo de manera conveniente. No era el terreno de juego de dioses y espíritus que obrasen más o menos arbitrariamente o movidos por las pasiones, sino que actuaba de acuerdo a leyes eternas que estimaron interesante conocer. El mundo cambiante y en incesante movimiento ofrecido a los sentidos no ayudaba mucho a tal creencia. La idea de que bajo el cambio hay algo que permanece, comienza a abrirse paso y, dentro de esta actitud, cabe hablar del pensamiento común a todos los filósofos jónicos: toda la materia que compone el universo, pese a su infinita variedad, debe de ser *una misma* sustancia. De este modo Tales consideró al agua como la sustancia básica; Anaximandro, al *apeiron;* Anaxímenes, al aire, y Heráclito, al fuego.

Veinticinco siglos más tarde, a comienzos del XIX, asistimos a la consolidación de la química moderna. Suprimido el flogisto y el calórico, reconocido el papel del oxígeno en la combustión y la importancia de las medidas cuantitativas, se aislaban y estudiaban nuevos elementos descubiertos, se establecían las leyes de la combinación y estaba recién emitida la teoría atómico-molecular.

En este contexto, un científico inglés, W. Prout [12], observó (1815) que los pesos atómicos de la mayoría de los elementos eran múltiplos enteros del peso del átomo de hidrógeno, y sugirió entonces que el *hidrógeno* podría ser la sustancia básica, de tal modo que los átomos de los demás elementos no eran sino condensaciones de átomos de hidrógeno en diverso número.

Resulta curioso comprobar cómo se repite tras veinticinco siglos el pensamiento jónico. Aunque asentado sobre una base científica, Prout se coloca a este respecto en la línea de la escuela jónica. Tales no hubiera tenido inconveniente en considerarlo jónico como él, pues si le hubiera hecho su pregunta acerca de cuál era la materia fundamental del universo, Prout hubiera respondido: «El hidrógeno.»

A pesar de todo, el éxito no acompañó a esta teoría, puesto que venía apoyada por los valores poco exactos de los pesos atómicos encontrados por Dalton. Determinaciones más precisas realizadas por Berzelius mostraban una marcada desviación de la regla de los múltiplos enteros. (¿Cómo explicar, por ejemplo, el peso atómico del cloro, 35,5?) Así, pues, a pesar de su simplicidad, la hipótesis de Prout hubo de ser abandonada.

¿Qué dice la ciencia hoy día? En la actualidad se reconoce la sagacidad de tal hipótesis, que estuvo muy cerca de lo que hoy se admite, al menos desde el punto de vista másico.

En efecto, el problema de los pesos atómicos fraccionarios aparece cuando no se tiene en cuenta la existencia de isótopos [13]. Todo isótopo tiene su peso atómico (o número másico) aproximadamente [14] entero, pero el químico utiliza el elemento globalmente [15], esto es, una mezcla de isótopos. De aquí la aparición de los pesos atómicos fraccionarios.

Claro que Prout se hubiese sentido confuso al conocer la existencia de *tres clases* de hidrógeno: el *protio,* el *deuterio* y el *tritio,* de números másicos 1, 2 y 3, respectivamente. La

---

[12] Conviene no confundir a W. Prout (1785-1850) con el químico francés J. L. Proust (1755-1826).

[13] La existencia de isótopos fue propuesta por Soddy en 1910 y confirmada por Thomson en 1912.

[14] Hay que tener en cuenta que se verifica una pérdida relativista de masa que se convierte en energía de enlace de protones y neutrones que constituyen el núcleo. Así, por ejemplo, los dos isótopos más corrientes del neón, el 20 y el 22, tienen exactamente masas de 19,995 y 21,995 (para O = 16).

[15] Los isótopos de un elemento poseen idénticas propiedades químicas, no así físicas; por esto, mientras los químicos utilizan el concepto de peso atómico, los físicos lo hacen con el de número másico, más preciso.

hipótesis de los pesos atómicos enteros sólo es satisfecha por el hidrógeno normal o protio, pero sus átomos, a diferencia de los demás átomos posibles, carecen de neutrones, con lo cual no podría ser el componente esencial de todos.

De este modo, el hecno de los números másicos enteros sólo es posible gracias a una coincidencia: el parecido peso del protón y del neutrón. Vemos, pues, que, siguiendo esta línea, el fallo de Prout hubiera radicado en que el elemento escogido como básico, el hidrógeno, es el único que carece de neutrones.

Y, por supuesto, una vez dividido el átomo y conocidas las partículas elementales, podríamos encontrarnos más cercanos a un *pluralismo* material como el de Empédocles, Anaxágoras y Demócrito que al *monismo* jónico de Prout.



SISTEMA PERIODICO

3-1. El sistema periódico de los elementos.

La química descriptiva de los elementos, y en general toda la Química, sería un campo confuso y enciclopédico si no fuera por el hecho de que los elementos pueden disponerse en grupos de propiedades similares.

El *Sistema Periódico* de los elementos es una tabla en la que se encuentran agrupados todos ellos, de tal forma que pueden apreciarse fácilmente los grupos de comportamiento químico parecido (tabla 3-1).

¿Cómo se construye el Sistema Periódico? ¿En qué se basa la ordenación de sus elementos?

Cuando se ordenan los elementos *según su número atómico creciente* se pone de manifiesto la llamada *ley periódica*[1], que dice: Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos.

Desde la primitiva tabla dada por Mendeleieff ha habido una gran variedad de formas propuestas para la Tabla periódica. La que nosotros utilizaremos, la más generalizada hoy día, se muestra en la 3-1.

Los elementos de propiedades parecidas se hallan en la misma columna vertical constituyendo un *grupo o familia*. Los elementos de una misma fila horizontal forman un *período*.

Existen dieciséis familias. Siete de ellas van anotadas con el número romano seguido de una *a*, y otras siete, con una *b*. Los grupos *a*, situados a ambos extremos, están constituidos por los llamados *elementos representativos*. Los grupos *b* (y el

---

[1] Fue descubierta simultáneamente hacia 1869 por Mendeleieff y Meyer, aunque en vez de hacer mención al número atómico (desconocido entonces) la referían al peso atómico, y de ahí algunas anomalías surgidas en la primitiva tabla de Mendeleieff.

Período	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0
1º	H 1																	He 2
2º	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3º	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4º	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5º	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6º	Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7º	Fr 87	Ra 88	Ac** 89															

* Lantánidos	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
** Actínidos	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103

Tabla 3 - 1. Sistema Periodico de los elementos.

grupo VIII, que son las tríadas), colocados en el centro, están formados por los *elementos de transición.* Cerrando la tabla por el extremo derecho, se sitúa bajo la columna 0 la familia de los *gases nobles.*

En cuanto a los períodos, empiezan siempre (excepto el 1.º) con un metal alcalino y terminan con un halógeno seguido de un gas noble, que es el que cierra el período. A grandes rasgos, los metales ocupan la parte izquierda y central de la Tabla, mientras que los no metales se sitúan a la derecha.

El primer período sólo contiene 2 elementos (H y He). El segundo y tercero, 8. A partir del cuarto comienzan los períodos largos. Este y el quinto están formados por 18 elementos cada uno. El sexto tiene 32, y del séptimo se conocen en la actualidad 17. Hay que hacer notar que en el sexto período existe una serie de 14 elementos que han de sacarse fuera de la Tabla, porque por sus propiedades todos deberían ocupar el mismo puesto que ocupa el lantano (La). Por esto, se les llama elementos lantánidos. Igual ocurre en el séptimo período con los elementos actínidos (habrían de ocupar la misma casilla del Ac). Tanto lantánidos y actínidos reciben el nombre común de *elementos de transición interna.*

3-2. Distribución electrónica y sistema periódico.

¿Tiene algún fundamento científico la ley periódica, descubierta de un modo totalmente empírico? ¿Por qué existen familias de elementos con propiedades pa-

recidas? ¿Por qué se ha construido de tal manera esa tabla de elementos llamada Sistema Periódico?

La respuesta a estas preguntas vino al enunciar Pauli su principio (ver 2-8), que permitió deducir cómo se distribuían los electrones en los orbitales [2]. Es precisamente esta *distribución* la que determina las propiedades de los elementos. Más concretamente: *las propiedades químicas de un elemento dependen casi exclusivamente de la distribución electrónica del nivel energético más externo.*

Pasemos entonces a considerar cómo partiendo del hidrógeno, al ir añadiendo un electrón [3] (y un protón para que resulten los sucesivos elementos [4]), se repite periódicamente la configuración electrónica del nivel más externo. Para ello hemos

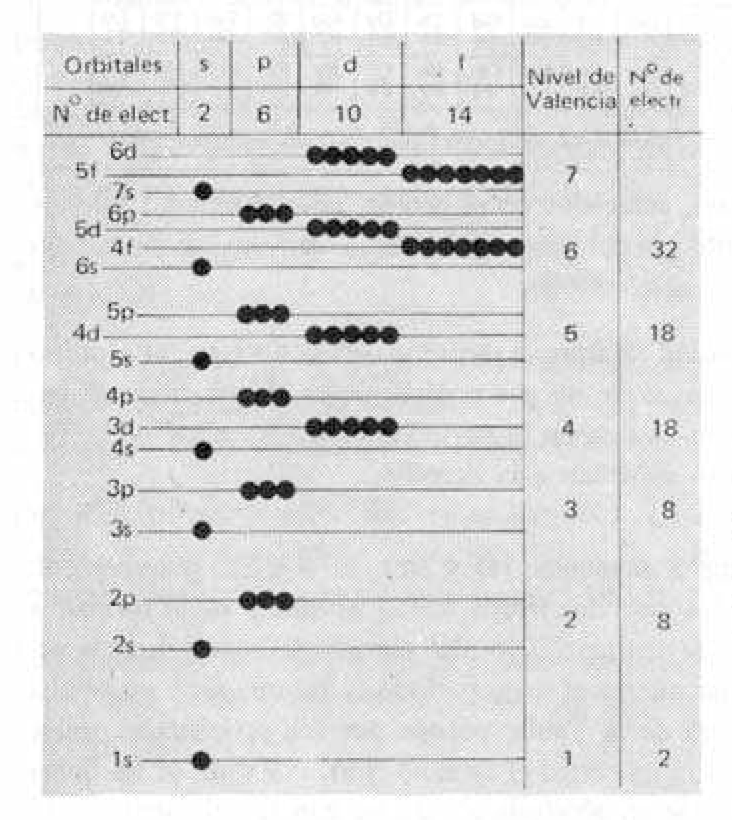


Fig. 3 - 1.

Distribución de energías de los distintos orbitales

---

[2] En un principio se pensó que la mayoría de los electrones de un átomo estarían situados en el primer nivel energético, ya que era el de menor energía. Así, por ejemplo, el átomo de Li en su estado normal poseería sus tres electrones en el orbital 1s, etc.

[3] Suele llamársele en este caso electrón diferencial.

[4] En cuanto al número de neutrones no existen reglas fijas, sobre todo si se tiene en cuenta la existencia de isótopos.

de tener en cuenta la distribución de las energías de los distintos orbitales en cada nivel energético[5] (fig. 3-1), puesto que el electrón diferencial entra en el orbital vacío de menor energía (fig. 3-2).

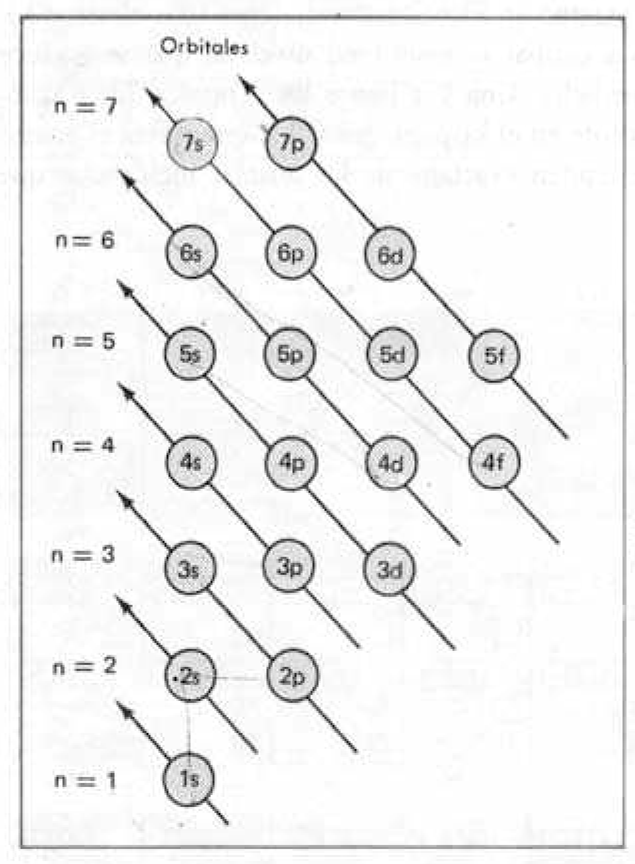


Fig. 3 - 2.

Diagrama del orden de ocupación de los orbitales por los electrones.

El orbital 1s recibe su primer electrón en el hidrógeno (fig. 3-3) y se completa en el helio. El siguiente electrón, caso del litio, pasa a ocupar el nivel de energía inferior disponible: el 2s. Los orbitales 2s y 2p se llenan completamente en el segundo gas noble: el neón. El proceso se repite con los orbitales 3s y 3p; es decir, desde el sodio hasta el argón. Como existe un orbital *s* y tres *p* en cada nivel, de ahí que el número de los elementos que forman el segundo y tercer período sea 8 en ambos casos.

A continuación se ocupa con el potasio y calcio el orbital 4s (fig. 3-4), pues debido a ciertas anomalías poseen menos energía que los 3d, que se llenan se-

---

[5] Conviene tener en cuenta que estas energías corresponden a los orbitales vacíos. A medida que se van llenando varían en cierta cuantía las energías relativas de unos respecto a otros.

guidamente con ciertas irregularidades de poca importancia desde el escandio hasta el cinc, originando la primera serie de transición, compuesta por 10 elementos, ya que el número de los orbitales *d* es de cinco. Los elementos de transición poseen, pues, el nivel más externo en idénticas condiciones (dos electrones), ya que el electrón diferencial va a ocupar el penúltimo nivel, lo que se traduce en una cierta *semejanza* de propiedades. Una vez llenos los orbitales 3d se completan los 4p, que lo hacen totalmente en el kriptón, gas noble que cierra el cuarto período. En el quinto período se repiten exactamente las mismas incidencias que en el cuarto.

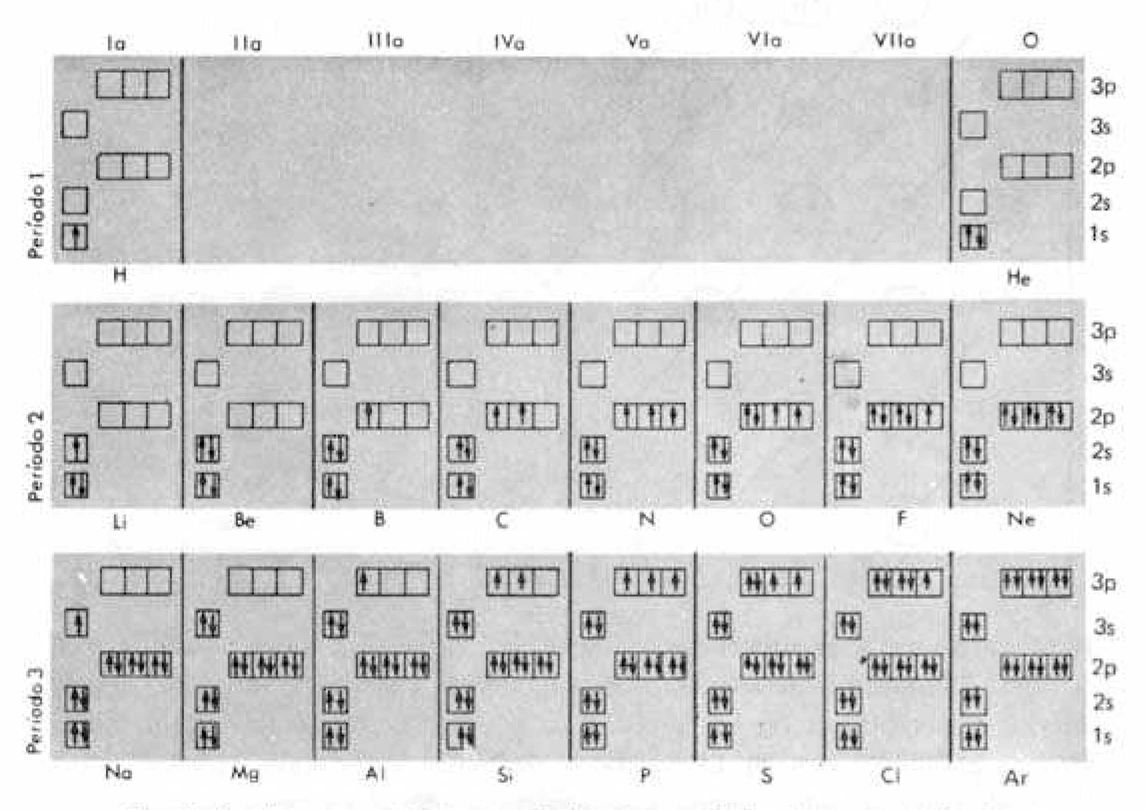


Fig. 3 - 3.–Estructura electrónica de los átomos de los elementos de los tres primeros períodos.

En el sexto y séptimo períodos ocurren acontecimientos nuevos con respecto a los dos períodos anteriores. Pueden adivinarse observando los diagramas de las figs. 3-1 y 3-2. El sexto período comienza cuando es rellenado el orbital 6s, pero aún quedan los orbitales 4f vacíos. Estos se completan a partir del lantano, dando lugar a la primera serie de transición interna, formada por 14 elementos (ya que son siete los orbitales *f*) que corresponden desde el cerio al lutecio. Es de resaltar que como el electrón diferencial va a ocupar el antepenúltimo nivel,

	4s	3d	4p
K	[↑]	[ ][ ][ ][ ][ ]	[ ][ ][ ]
Ca	[↑↓]	[ ][ ][ ][ ][ ]	[ ][ ][ ]
Sc	[↑↓]	[↑][ ][ ][ ][ ]	[ ][ ][ ]
Ti	[↑↓]	[↑][↑][ ][ ][ ]	[ ][ ][ ]
V	[↑↓]	[↑][↑][↑][ ][ ]	[ ][ ][ ]
Cr	[↑]	[↑][↑][↑][↑][↑]	[ ][ ][ ]
Mn	[↑↓]	[↑][↑][↑][↑][↑]	[ ][ ][ ]
Fe	[↑↓]	[↑↓][↑][↑][↑][↑]	[ ][ ][ ]
Co	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑][↑][↑]	[ ][ ][ ]
Ni	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑]	[ ][ ][ ]
Cu	[↑]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[ ][ ][ ]
Zn	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[ ][ ][ ]
Ga	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑][ ][ ]
Ge	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑][↑][ ]
As	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑][↑][↑]
Se	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑][↑]
Br	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑↓][↑]
Kr	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓]

Fig. 3 - 4.–Estructura electrónica más externa de los átomos de los elementos del cuarto período.

todos los elementos de la serie de transición interna, al tener comunes las configuraciones electrónicas de los dos últimos niveles de energía, presentan *propiedades casi idénticas.*

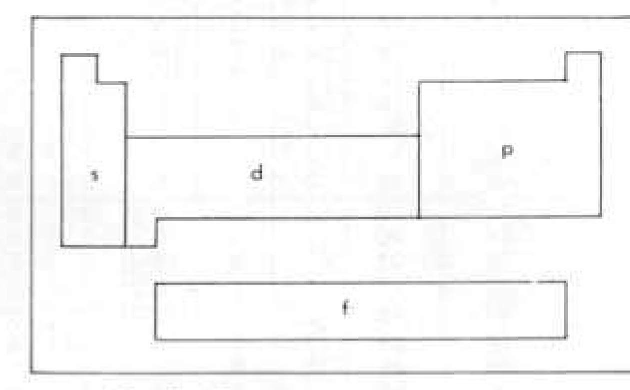


Fig. 3 - 5.

Sistema Periódico distribuido en bloques de elementos según el orden de ocupación de los orbitales

En la fig. 3-5 se da un esquema del Sistema Periódico donde se resaltan en bloques los elementos en los que se van llenando los orbitales *s, p, d* y *f*. La tabla 3-2 muestra la distribución electrónica de los átomos de todos los elementos hasta ahora conocidos. Se observan algunas anomalías (por ejemplo, Cr: $3d^5 4s^1$), muchas de ellas consecuencia del aumento de estabilidad de los orbitales *d* semillenos y llenos.

Elemento	Z	Distribución de electrones											
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
H	1	1											
He	2	2											
Li	3	2	1										
Be	4	2	2										
B	5	2	2	1									
C	6	2	2	2									
N	7	2	2	3									
O	8	2	2	4									
F	9	2	2	5									
Ne	10	2	2	6									
Na	11	2	2	6	1								
Mg	12	2	2	6	2								
Al	13	2	2	6	2	1							
Si	14	2	2	6	2	2							
P	15	2	2	6	2	3							
S	16	2	2	6	2	4							
Cl	17	2	2	6	2	5							
Ar	18	2	2	6	2	6							
K	19	2	2	6	2	6		1					
Ca	20	2	2	6	2	6		2					
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2					
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2					
V	23	2	2	6	2	6	3	2					
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1					
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2					
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2					
Co	27	2	2	6	2	6	7	2					
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2					
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1					
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2					
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1				
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2				
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3				
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4				
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5				
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6				
Rb	37	2	2	6	2	1	10	2	6			1	
Sr	38	2	2	6	2	2	10	2	6			2	
Y	39	2	2	1	2	2	10	2	6	1		2	
Zr	40	2	2	2	2	2	10	2	6	2		2	
Nb	41	2	2	4	2	1	10	2	6	4		1	
Mo	42	2	2	5	2	1	10	2	6	5		1	
Tc	43	2	2	6	2	1	10	2	6	6		1	
Ru	44	2	2	7	2	1	10	2	6	7		1	
Rh	45	2	2	8	2	1	10	2	6	8		1	
Pd	46	2	2	10	2		10	2	6	10			
Ag	47	2	2	10	2	1	10	2	6	10		1	
Cd	48	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	
In	49	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	1
Sn	50	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	2
Sb	51	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	3
Te	52	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	4
I	53	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	5
Xe	54	2	2	10	2	2	10	2	6	10		2	6

Elemento	Z	Distribución de electrones										
		Estructura interna	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
Cs	55	Kriptón: $1s^2\ 2s^2 p^6\ 3s^2 p^6 d^{10}\ 4s^2 p^6$	10		2	6			1			
Ba	56		10		2	6			2			
La	57		10		2	6	1		2			
Ce	58		10	2	2	6			2			
Pr	59		10	3	2	6			2			
Nd	60		10	4	2	6			2			
Pm	61		10	5	2	6			2			
Sm	62		10	6	2	6			2			
Eu	63		10	7	2	6			2			
Gd	64		10	7	2	6	1		2			
Tb	65		10	9	2	6			2			
Dy	66		10	10	2	6			2			
Ho	67		10	11	2	6			2			
Er	68		10	12	2	6			2			
Tm	69		10	13	2	6			2			
Yb	70		10	14	2	6			2			
Lu	71		10	14	2	6	1		2			
Hf	72		10	14	2	6	2		2			
Ta	73		10	14	2	6	3		2			
W	74		10	14	2	6	4		2			
Re	75		10	14	2	6	5		2			
Os	76		10	14	2	6	6		2			
Ir	77		10	14	2	6	9					
Pt	78		10	14	2	6	9		1			
Au	79		10	14	2	6	10		1			
Hg	80		10	14	2	6	10		2			
Tl	81		10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82		10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83		10	14	2	6	10		2	3		
Po	84		10	14	2	6	10		2	4		
At	85		10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86		10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87		10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88		10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	89		10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90		10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91		10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92		10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93		10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	94		10	14	2	6	10	5	2	6	1	2
Am	95		10	14	2	6	10	6	2	6	1	2
Cm	96		10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97		10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
Cf	98		10	14	2	6	10	9	2	6	1	2
Es	99		10	14	2	6	10	10	2	6	1	2
Fm	100		10	14	2	6	10	11	2	6	1	2
Md	101		10	14	2	6	10	12	2	6	1	2
No	102		10	14	2	6	10	13	2	6	1	2
Lw	103		10	14	2	6	10	14	2	6	1	2

Tabla 3 - 2.–Distribución electrónica de los átomos

3-3. Propiedades periodicas.

Aunque en capítulos siguientes nos referiremos a otras propiedades, de momento vamos a considerar sólo cuatro propiedades estrechamente relacionadas con la actividad química de los elementos, que varían de manera periódica.

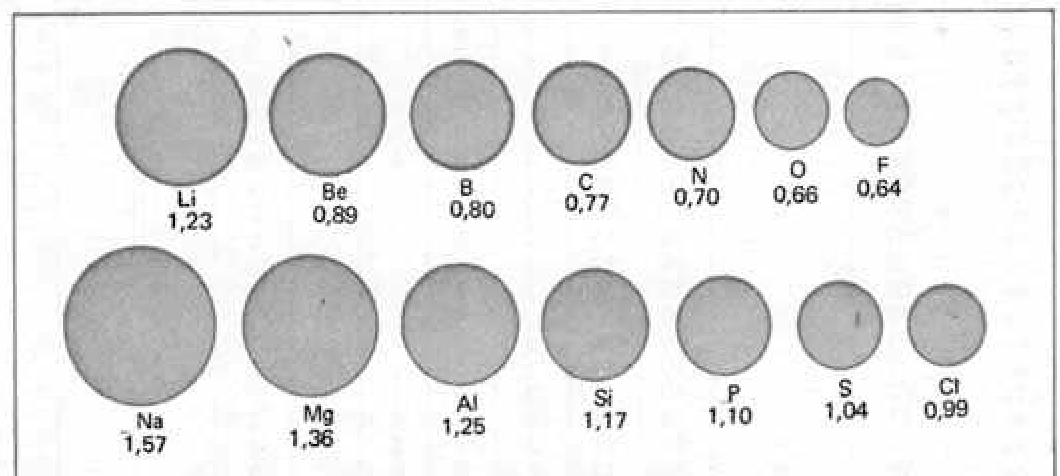


Fig. 3 - 6.–Radios atómicos de los elementos de los períodos 2.° y 3.°. Los valores se dan en unidades angstrom (1 Å = 10^{-10} m.)

a) *Radio atómico.*

Los radios atómicos se determinan principalmente por medidas de las longitudes de los enlaces. Son, en realidad, valores medios de datos de diversas moléculas que contienen el átomo en estudio.

Dentro de una misma familia el radio atómico aumenta con Z (o sea hacia abajo). Ya que el número de niveles poblados de electrones crece gradualmente y, por tanto, el tamaño del átomo con ello (tabla 3-3).

Por regla general, en un período disminuye con Z (es decir, hacia la derecha). Esto se debe a que el nivel electrónico más externo es el mismo (aunque cada vez más poblado), pero la carga nuclear aumenta progresivamente, con lo que atrae cada vez más a los electrones periféricos, provocando la contracción a lo largo del período (fig. 3-6). Surgen ciertas anomalías en las series de transición y de transición interna, que ya estudiaremos más adelante.

1,23 A

Li

0,68 A

Li^+

Fig. 3 - 7.

Comparación entre los radios atómicos del Li y su ión Li^+.

b) *Potencial de ionización.*

Se define como la energía necesaria para arrancar un electrón a un átomo aislado.

El proceso da origen a la formación de un *ión positivo* o *catión:*

$$\text{átomo} + (\text{energía} = P_i) \rightarrow \text{ión}^+ + e$$

En una familia el potencial de ionización disminuye con Z (hacia abajo), puesto que los electrones periféricos al estar más alejados del núcleo (el radio atómico es cada vez mayor) sienten más débilmente su atracción (tabla 3-3).

En un período aumenta con Z (hacia la derecha) debido a la creciente carga nuclear (tabla 3-4). No obstante surgen algunas pequeñas irregularidades correspondientes a los átomos con subniveles llenos o semillenos (por ejemplo, Be: $1s^2 2s^2$, y N: $1s^2 2s^2 p^3$).

El radio del ión positivo resultante es siempre menor que el del átomo neutro (fig. 3-7), pues generalmente se vacía el nivel electrónico más externo.

En resumen podemos afirmar que cuanto *menor* sea el potencial de ionización de un elemento, mayor tendencia tendrá a formar su ión positivo; es decir, *más electropositivo o metálico* será. Por este motivo el cesio es el elemento más electropositivo de toda la Tabla Periódica.

TABLA 3-3.—RADIO ATOMICO Y POTENCIAL DE IONIZACION DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS

Elemento	*Radio atómico (Å)*	*1.er potencial de ionización (e. V)*
Li	1,23	5,4 *
Na	1,57	5,1
K	2,03	4,3
Rb	2,16	4,2
Cs	2,35	3,9

* El 2.º potencial de ionización siempre es superior al 1.º. El 2.º P_i del Li es 75,6 electrón-voltios (e. V), puesto que cuando se alcanza la estructura de gas noble, la energía necesaria para arrancar un nuevo electrón aumenta enormemente.

TABLA 3-4.—POTENCIALES DE IONIZACION DE LOS ELEMENTOS DEL 1.[er] Y 2.[o] PERIODOS

Elemento	*1.[er] potencial de ionización (e. V)*
H	13,6
He	24,6
Li	5,4
Be	9,3
B	8,3
C	11,3
N	14,5
O	13,6
F	17,4
Ne	21,5

c) *Afinidad electrónica.*

Los átomos con el nivel más externo casi completo poseen tendencia a captar electrones para alcanzar configuración electrónica de gas noble. Este fenómeno va en estos casos generalmente acompañado de desprendimiento de energía. La energía puesta en juego en tal proceso se llama afinidad electrónica:

$$\text{átomo} + e \rightarrow \text{ión}^- + (\text{energía} = A_e)$$

Por supuesto, en un período aumenta hacia la derecha, por regla general, y en una familia aumenta al disminuir el radio (hacia arriba), ya que así el núcleo manifiesta con mayor poder su fuerza atractiva (tabla 3-5).

TABLA 3-5.—AFINIDADES ELECTRONICAS DE LOS HALOGENOS

Elemento	*Afinidad electrónica (e. V)*
F	3,45 *
Cl	3,61
Br	3,36
I	3,06

* Este valor anómalo es debido al pequeño volumen del nivel electrónico más externo (2.°) del F, lo que hace que el electrón que entra se sienta algo repelido por los demás.

El ión negativo siempre posee mayor volumen que el átomo neutro, pues el electrón capturado se ve sometido a las repulsiones de los que ya habitaban el último nivel, lo que se traduce en que éste, y con él todo el átomo, se ensanche, aumente.

d) *Escala de Pauling.*

La capacidad para atraer el par electrónico que une un elemento a otro se denomina *electronegatividad.*

Las electronegatividades elevadas están relacionadas con las mayores afinidades electrónicas y energías de ionización, muy características de los no metales. Por el contrario, los metales tendrán electronegatividades pequeñas.

Pauling, teniendo en cuenta estos datos, así como las energías de los enlaces de moléculas que contienen el átomo en estudio, construyó una escala arbitraria de electronegatividades, asignando a cada elemento valores comprendidos entre 0 y 4 (tabla 3-6). Por supuesto que las electronegatividades son también una función periódica.

Cuanto mayor sea la electronegatividad de un elemento más no metálico será y viceversa.

TABLA 3-6.—ELECTRONEGATIVIDADES DE ALGUNOS ELEMENTOS (SEGUN PAULING)

Elemento	*Electronegatividad*
F	4,0
O	3,5
N	3,0
Cl	3,0
Br	2,8
I	2,5
S	2,5
C	2,5
H	2,1
Mg	1,2
Ca	1,0
Na	0,9
K	0,8

3. CUESTIONES

3-1. ¿Qué diferencia existe entre afinidad electrónica y electronegatividad? Razonar la respuesta.

3-2. ¿El primer potencial de ionización de un átomo es mayor, menor o igual que su segundo potencial de ionización? Razonar la respuesta.

3-3. Sabiendo que el número atómico del nitrógeno es 7. Escribir su configuración electrónica, así como la del P y As.

3-4 ¿Qué relación existe entre el radio atómico y el número atómico?

3-5. Ordenar de mayor a menor el potencial de ionización de los siguientes átomos:

a) Ca *b)* Na *c)* Rb *d)* Mg

3-6. ¿Será fácil arrancar un electrón al Cl? ¿Por qué?

3-7. Ordenar de mayor a menor afinidad electrónica los siguientes elementos: Br, Cl, N, O.

3-8. Escribir las configuraciones electrónicas de los siguientes iones: Cl^-, $O^=$, Na^+ y Ca^{++}.

3-9. ¿Cuál de los siguientes átomos posee un radio mayor y cuál menor?: Mn, Co, Ca, Cd.

3-10. ¿La distribución electrónica es una propiedad periódica? Razonar la respuesta.

3-11. ¿Por qué el número de elementos de cada serie de transición en la Tabla Periódica es 10?

3-12. Razonar la veracidad o falsedad de las siguientes respuestas en cuanto al átomo de neón (Ne, $Z = 10$) y al *ión* óxido (O, $Z = 8$):

a) Ambos poseen el mismo número de electrones.
b) Por tanto, el número de protones será igual.
c) El volumen del *ión* óxido será superior al del átomo de neón.

3-13. ¿Por qué el número de elementos de cada serie de transición interna es de 14? ¿A qué es debido que sus propiedades químicas sean prácticamente iguales?

LECTURA 3 — EL SISTEMA PERIODICO DE MENDELEIEFF

Cuando en el siglo XIX el número de elementos conocidos fue haciéndose cada vez mayor y sus propiedades físicas y químicas mejor estudiadas, surgió la necesidad de relacionarlas y agruparlas sistemáticamente. A primera vista la tarea parecía desesperanzadora debido a la enorme variedad de datos. El problema se presentaba análogo al que tuvo que en-

frentarse Kepler, sistematizando el ingente número de observaciones referentes a las posiciones de los planetas, hechas por su maestro Tycho Brahe y también por él mismo, de las que obtuvo sus tres famosas leyes que explican la cinemática del sistema solar.

Sin embargo, existían algunos indicios de regularidades entre ellos. En 1829 Döbereiner notó lo frecuentes que eran los grupos de tres elementos con propiedades químicas similares: cloro, bromo y yodo; azufre, selenio y teluro, etc. En todo caso, el peso atómico del elemento central de la «triada» era la media aritmética de los otros dos. O dicho de otra manera: los pesos atómicos estaban en progresión aritmética. Aunque no pudo encontrarse explicación de estas regularidades, se fue consolidando la idea de que debían existir tales relaciones sistemáticas entre los elementos.

El esfuerzo hacia la consecución de una clasificación de todos los elementos conocidos, aplicando el criterio del peso atómico, junto con la idea de una repetición periódica, la vemos por primera vez en 1862 con Chancourtois, y en 1865, con Newlands.

Chancourtois colocó los elementos ordenados conforme a sus pesos atómicos crecientes en una línea arrollada helicoidalmente a un cilindro, de tal modo que pudo apercibir coincidencias de los elementos que quedaban sobre las verticales de su *Tornillo Telúrico.*

Newlands, por su parte, ordenó los elementos conforme al mismo criterio y comprobó que cada ocho se repetían las propiedades, es decir, pertenecían a la misma familia (aunque si se avanzaba suficientemente esto no se cumplía).

Newlands, que poseía conocimientos de música, al observar la repetición de propiedades del octavo elemento, señaló la analogía con la escala musical, puesto que

> «... el octavo elemento partiendo de uno dado es una especie de repetición del primero, como la octava nota en una octava musical.»

Y denominó a este hecho *ley de las octavas.* Su interpretación se tomó un poco a broma, pero más tarde se le reconoció todo su mérito.

Los trabajos anteriores culminan con la *ley periódica,* que aparece en 1869 gracias a la labor del químico ruso Dimitri Mendeleieff. En su obra fundamental *Principios de química* la describe con las siguientes palabras:

> «Disponiendo los elementos conforme a sus pesos atómicos crecientes, se obtiene una repetición periódica de propiedades. Esto es lo que enuncia la ley periódica: las propiedades de los cuerpos simples, como las formas y las propiedades de las combinaciones, son una función periódica del valor del peso atómico.»

Lo que fue un avance sobre los intentos anteriores fue el *dejar espacios vacíos* donde encajar elementos aún no conocidos dentro de las distintas familias. Algo parecido hizo el alemán Meyer por la misma época, y aquí viene entonces el gran mérito de Mendeleieff: corrigió los pesos atómicos de los elementos que por sus propiedades químicas no se ajustaban a su familia y, sobre todo, *predijo* la existencia e incluso propiedades de elementos desconocidos que, una vez descubiertos, vendrían a llenar los huecos.

Es el arma que Mendeleieff esgrime contra los que atacan su paternidad de la ley periódica:

> «Ni Chancourtois, al que los franceses atribuyen la prioridad del descubrimiento de la ley periódica, ni Newlands, que citan los ingleses, ni L. Meyer, considerado por los alemanes como fundador de la ley periódica, se han arriesgado a predecir las propiedades de los elementos aún no descubiertos.»

Mendeleieff ha recogido los datos acumulados y de su ordenación ha sacado un sistema capaz de enunciados nuevos. Más que tabla de la ley es ley convertida en tabla. Y como toda ley reúne los dos requisitos fundamentales: explica y predice.

ALGUNAS PROPIEDADES PREDICHAS PARA EL EKA-SILICIO Y PROPIEDADES ENCONTRADAS PARA EL GERMANIO		
	Eka-silicio (Es). Predicho en 1871 por Mendeleieff	*Germanio (Ge). Descubierto en 1886 por Winkler*
Peso atómico	72	72,60
Densidad	5,5	5,36
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo
Acción del aire	Por calcinación dará un polvo blanco de EsO_2	Por calcinación da un polvo blanco de GeO_2
Acción del agua	Descompondrá el vapor de agua con dificultad	No descompone el agua
Acción de los ácidos	Muy leve	Inatacable por el HCl, pero sí por el agua regia
Acción de las bases	Inatacable	Inatacable, aunque los alcalis fundidos lo oxidan
Obtención	Por acción del Na sobre el EsO_2 o sobre el F_6EsK_2	Por reducción con C del GeO_2 o con Na del F_6GeK_2
Propiedades del cloruro	El cloruro, Cl_4Es, será un líquido con un punto de ebullición $< 100°$ C y una densidad de 1,9	El cloruro, Cl_4Ge, es un líquido de punto de ebullición 83,1° C y densidad 1,88

Una de las mayores dificultades de Mendeleieff es que se atrevió a hacer tal clasificación a sabiendas de que no disponía de todos los elementos. Por aquel entonces se descubrían con frecuencia nuevos de ellos, pero Mendeleieff no dispuso ni de la mitad de los por nosotros conocidos. Además el mérito del armazón de Mendeleieff reside en su flexibilidad, apartado totalmente de una arquitectura rígida, lo que permitió, por tanto, que los nuevos elementos que fueron llegando no rompiesen la estructura de la Tabla.

Lavoisier con la balanza introduce un elemento de racionalización en las reacciones químicas. Mendeleieff se basa principalmente en el criterio numérico de los pesos atómicos para construir su Tabla.

Vamos a considerar con más detenimiento cuál es el criterio que sigue Mendeleieff para la fundamentación de su Tabla. El químico ruso se enfrenta desde el principio con la cuestión de saber cómo y sobre qué apoyarse a fin de distribuir lógicamente la multiplicidad material. Tras un análisis cerrado y metodológico rechaza los dos criterios generalmente utilizados: los físicos y los químicos (que fueron el fundamento de una clasificación que hizo Lavoisier). ¿Dónde reside entonces la verdad del elemento?

En este *Discurso del Método* químico Mendeleieff no cesa de desconfiar de las cualidades y *busca entonces un criterio cuantitativo*, el único que podrá deshacer el embrollo. El pedirá esta salvación material al *peso atómico:*

> «Durante el curso del desarrollo de nuestra ciencia, la disposición sistemática de los elementos ha sufrido numerosos y repetidos cambios. La clasificación más corriente de los elementos en metales y no metales está basada en las diferencias físicas que se observan en muchos de los cuerpos simples, como también en diferencias de carácter de los óxidos y de los compuestos que les corresponden. Sin embargo, lo que en un primer contacto con la materia parece completamente claro, pierde su importancia cuando se adquiere un conocimiento más detallado. Desde que se conoció que un elemento, tal como el fósforo, podía aparecer en forma metálica, fue imposible establecer una clasificación fundada en las diferencias físicas..., hasta hace poco la mayoría de los químicos se ha inclinado en favor de una ordenación correcta de los elementos según sus valencias. Pero hay implicada mucha incertidumbre en estos intentos...
>
> Podemos ver la casi completa ausencia de relaciones numéricas que sirvan para la construcción de un sistema de elementos; todo sistema, sin embargo, que se base en relaciones numéricas observadas exactamente es, desde luego, preferible a otros, porque así sólo se deja pequeño margen a la arbitrariedad... Propiedades tales como las ópticas, y aun las eléctricas o magnéticas, no pueden servir como base para un sistema natural, puesto que un mismo cuerpo, según el estado en que se encuentre, puede presentar enormes diferencias en este aspecto. Respecto a esto, basta recordar el caso del grafito y el diamante, el fósforo ordinario y el rojo...
>
> Sin embargo, todos saben que cualquiera que sea el cambio en propiedades de un elemento algo permanece inmutable, y que cuando los elementos se reúnen en compuestos, este algo material representa la característica (común) a todos los compuestos que ese elemento dado puede formar. En ese aspecto, solamente un valor numérico se conoce, y es el peso atómico del elemento... Por esta razón, me he ocupado en buscar un sistema, basándome en los pesos atómicos.»

La originalidad de Mendeleieff es que no duda en jugar con dos criterios opuestos, sin, al mismo tiempo, fiarse totalmente de ninguno de ellos. Primero descalifica el criterio químico, el utilizado por Lavoisier, pues le parece por algunos lados precioso, pero también demasiado flojo; pero después lo utiliza para corregir el criterio físico, el peso atómico, invirtiendo algunos alineamientos (coloca, por ejemplo, el teluro delante del yodo) a fin de mantener la periodicidad de la Tabla, y también al revés (clasifica al litio por su peso atómico, aun cuando se parece más al magnesio que al sodio, siendo esta línea oblicua de semejanza común a los elementos cabezas de familia). Así, pues, del antagonismo heraclitiano entre la reactividad y el peso atómico nace el Sistema Periódico.

Aparece el círculo al entrar en la verdad con la ayuda de una semiverdad. La dialéctica en la que la tesis prepara su antítesis encuentra aquí un vivo ejemplo: las primeras medidas provisionales permiten establecer los que les reemplacen, la sucesión de los pesos atómicos ayuda a modificar aquello sobre lo que se fundaba. No puede exigirse demasiado al comienzo, puesto que el absoluto, la riqueza del movimiento, está en su término, no en su impulsión o en su comienzo.

Descartes, para construir todo su sistema filosófico mediante su famoso método, quiere primeramente una certeza indudable. Aquí ocurre muy diferentemente. Mendeleieff, para elevarse, *no duda en apoyarse sobre lo provisional.* La ciencia debe aceptar la semiverdad, partir de ella y marchar con su ayuda. Un poco a la inversa de aquellas ambiciosas filosofías que para constituirse requieren desde el principio verdades absolutas.

En la física de Aristóteles las características del movimiento de cada cuerpo están en relación con su lugar natural. En la química moderna podríamos decir que cada elemento tiene las propiedades de su tópos y de aquí la posibilidad de predicción con sólo observar el lugar que ha de corresponder al elemento aún no descubierto. Cuando se ha tratado de estudiar un elemento «hurgándole las entrañas» no se ha descubierto; en cambio, sí al colocarlo en una familia. El lugar de un elemento tiene casi más importancia que el elemento mismo.

La Química nació «rascando» la sustancia y proyectó antropomórficamente la imaginación, dando origen a la Alquimia. La Alquimia representa los últimos esfuerzos que hace el hombre para edificar una ciencia de la sustancia. Pero al quererse conocer la materia química se la ha ordenado en familias, pues lo que ha interesado es su *relación:* los elementos se conocen más que en sí, según a qué familia pertenecen.

Estamos en presencia de un relacionismo de cualidades secundarias, ya que la *Química representa el predominio de las cualidades secundarias sobre las primarias, al contrario que la Física.* Ya Mendeleieff dice que «los que merecemos tratar la materia somos los químicos, los físicos la han uniformizado».

Por aquí nos acercamos al pensamiento de Berkeley.

Para Berkeley ser, es ser percibido. El objeto formal del conocimiento es el dato inmediato, lo sensible, no hay nada detrás. El dice que se ha hecho de la materia un principio de realidad externa y que la mecánica de Newton es una degradación del sustancialismo, pues la materia es degradada a masa que sólo sirve para justificar relaciones de movimiento. Niega, pues, la materia porque no es sensible; Descartes, al identificar espacio y materia,

está situado en el polo opuesto y necesariamente ha de negar lo específicamente químico de la realidad: color, olor, etc., precisamente lo que en la realidad es inmediato.

Berkeley, para el cual la Química es una ciencia modelo, es, por tanto, como un profeta anunciando a Mendeleieff.

Aunque el saber newtoniano adolece de la monotonía de su objeto, la masa, que es factor de unificación, para Mendeleieff es el peso atómico el fundamento de la discriminación armónica de la materia. La materia, pues, ingresa en la Ciencia por sus cualidades secundarias, al contrario que en la Física.

Por otra parte, nos encontramos en la Biología, desde su aparición, una tendencia a la busca de un orden que culmina en Linneo. Este, al igual que Kepler, piensa que comprender el orden es comprender la realidad. Al primer golpe de vista nos aparece el desorden tanto en la Astronomía como en la Biología. Linneo y Kepler son de mentalidad religiosa y para ellos tiene que haber un orden en la Naturaleza puesto por Dios y el desorden que vemos es aparente. Hay que ordenarlos en función a criterios que tengan fundamento en la realidad. El universo viviente, lo mismo que el material, resultan de este modo ordenados.

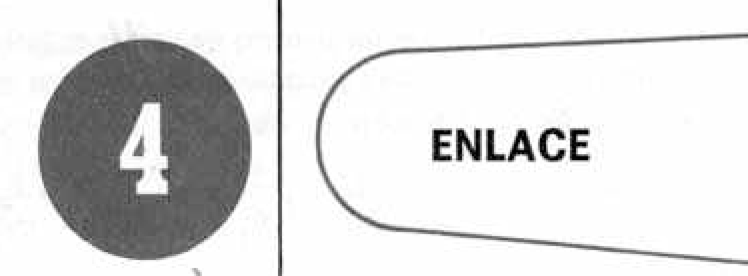
La clasificación botánica de Linneo, expuesta en su obra *Philosophia botanica* (1750), se funda en los caracteres sexuales. Mendeleieff ya no hace esto, como hemos visto, sino que apartándose de lo inmediato, es decir, del criterio químico de las cualidades, se acoge al peso atómico. Linneo divide a los vegetales en clases, según el número de estambres, y las clases en órdenes, según el número de pistilos, y los órdenes en géneros y los géneros en especies, según otras características de las flores.

¿Hay algo de común en cuanto a características formales entre la clasificación de Linneo y la de Mendeleieff? Observamos una diferencia radical: Linneo no busca más que reagrupar o condensar el saber de modo ordenado. Más que clasificación es un encasillamiento cerrado. En cambio, el Sistema Periódico de Mendeleieff más que clasificación es una ley, una ley expuesta en forma de clasificación que nos aporta conocimientos nuevos:

> «Después de haber descubierto la ley periódica —escribe— he deducido de ella consecuencias lógicas propias para demostrar si esta ley era exacta o no. Al número de estas últimas pertenece la predicción de las propiedades y los elementos aún no descubiertos y la corrección de los pesos atómicos de varios elementos todavía poco estudiados...»

De esta manera, ¿podríamos imaginarnos una clasificación biológica al estilo de Mendeleieff que comenzase por el primer elemento, la célula, y terminase con el hombre, dejando huecos correspondientes a las especies desaparecidas?

Darwin se encargará de dinamizar el orden estático de Linneo. La fuerza que la moverá será la lucha por la vida (paralelamente Newton dinamizó con su fuerza gravitatoria el orden kepleriano). Darwin sacará a las especies de sus casillas y las hará relacionarse. Ya en nuestro siglo la radioactividad y las reacciones nucleares han jugado el mismo papel que la lucha por la vida de Darwin al hacer posible la conversión de unos elementos químicos en otros.



4-1. El enlace químico.

Al determinar la constitución de las sustancias se encuentra que todas están formadas por *agrupaciones de átomos.* Unas veces forman agregados neutros: las moléculas, y otras resultan con carga: los iones. (Sólo los gases nobles y los metales en estado de vapor poseen moléculas monoatómicas.) La unión entre los átomos es lo que constituye el *enlace químico.*

En el enlace químico juega un papel decisivo la configuración electrónica del nivel más externo llamado también *nivel de valencia.* De esta configuración depende, además, el tipo de enlace que formen. Los gases nobles presentan una distribución electrónica de *máxima* estabilidad con los orbitales *s* y *p* de valencia ocupados por completo (s^2p^6). Los demás elementos poseen incompletos sus niveles de valencia y de ahí su mayor o menor reactividad.

En general, cuando se unen dos elementos representativos *tienden* a alcanzar ambos estructura de gas noble, bien por captación o cesión de electrones *(enlace iónico)* o bien compartiendo uno o varios pares de ellos *(enlace covalente).*

A los elementos de transición no les resulta fácil alcanzar dicha estructura, debido a que de los orbitales *d*, incompletos, habrían de eliminarse o captarse un número excesivo de electrones. Una de las configuraciones más estables en este caso se alcanza cuando los orbitales *d* están semillenos (es decir, 5 electrones distribuidos en cada uno de los 5 orbitales *d*).

Sean unas u otras configuraciones, la formación espontánea de un enlace es una manifestación de la tendencia de cada átomo a alcanzar la ordenación electrónica *más estable* posible. Es decir, la molécula formada representa un estado de *menor energía* que los átomos aislados.

4-2. Electrovalencia.

Se define como *electrovalencia* o valencia iónica de un elemento al número de electrones que suele ganar o perder al formar sus compuestos.

De este modo el átomo en cuestión resulta con un número de cargas negativas o positivas, de acuerdo con el número de electrones ganados o perdidos. Un átomo (o grupo de átomos) así cargado recibe el nombre de ión.

Por ejemplo, el cloro tiene una electrovalencia de 1 porque en muchos de sus compuestos suele captar un electrón convirtiéndose en ión cloruro, Cl^-. Veamos las configuraciones electrónicas de ambos:

$$Cl : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$$
$$Cl^- : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 \quad (Ar)$$

Según se aprecia la configuración electrónica del ión cloruro es exactamente igual a la del gas noble argón (Ar). ¿En qué se diferencian, pues, el Cl^- y el Ar?

La diferencia estriba en el núcleo. De modo especial en que el argón posee un protón más. Precisamente la carga negativa de una unidad del ión cloruro se debe a esta descompensación entre protones y electrones, es decir, $17 - 18 = -1$.

A modo de ejemplo veamos las electrovalencias del magnesio (2), azufre (2) y cobalto (3), resaltando las configuraciones electrónicas de los átomos y sus iones respectivos:

$$\begin{cases} Mg : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 \\ Mg^{++} : 1s^2 2s^2 p^6 \quad (Ne) \end{cases}$$

$$\begin{cases} S : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^4 \\ S^{=} : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 \quad (Ar) \end{cases}$$

$$\begin{cases} Co : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^7 4s^2 \\ Co^{+++} : 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 \end{cases}$$

4-3. Enlace iónico.

Cuando se encuentran un elemento de bajo potencial de ionización (por ejemplo, Na) con otro de alta afinidad electrónica (por ejemplo, Cl), es decir, dos elementos de *electronegatividad muy diferentes*, se forma entre ellos un *enlace iónico* [1].

---

[1] Llamado también *electrovalente*.

El enlace iónico consiste en una transferencia de electrones del elemento de bajo potencial de ionización al de alta afinidad electrónica (fig. 4-1). Con esto se forman los iones de los respectivos elementos: el positivo o *catión* y el negativo o *anión*, quedando unidos por atracción electrostática.

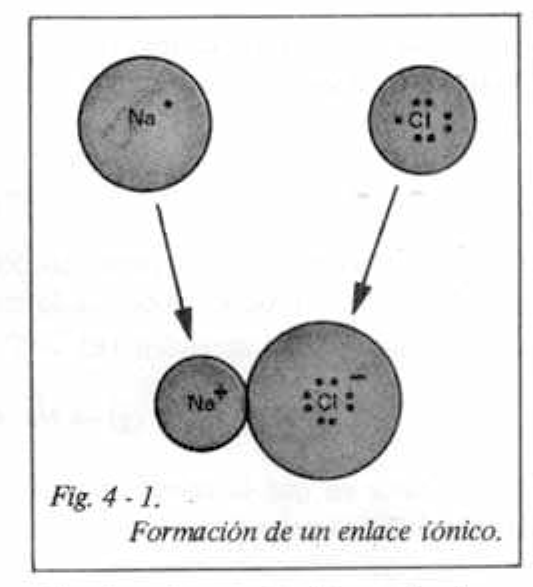


Fig. 4 - 1.
Formación de un enlace iónico.

Ya estudiaremos más adelante que en rigor en un cristal iónico *no* se encuentran unidades discretas Na^+Cl^- como aparecen en la fig. 4-1 (podría hablarse en tal caso de moléculas de NaCl), sino que cada Na^+ está rodeado por un cierto número de Cl^-, sufriendo la atracción de cada uno de ellos, y lo mismo pasa con cada Cl^-. El cristal es, pues, una molécula gigante. Sólo en estado gaseoso, es decir, en condiciones poco habituales, se presentan las unidades discretas Na^+Cl^-.

Vamos a hacer un estudio energético del enlace iónico:

$$Na\ (g) + 118{,}4\ Kcal/mol \rightarrow Na^+\ (g) + e \qquad [1]$$

$$Cl\ (g) + e \rightarrow Cl^-\ (g) + 83{,}4\ Kcal/mol \qquad [2]$$

Para [1] se requiere una energía igual al potencial de ionización [2]. En cambio, en [2] se libera una energía que coincide con la afinidad electrónica del elemento.

Pero vemos que la energía desprendida no supera a la suministrada. *Faltan* 35 Kcal/mol (118,4 — 83,4).

¿Cómo se forma entonces el enlace iónico?

Hemos de tener en cuenta un fenómeno adicional como es la energía liberada al formarse la red cristalina o *energía reticular*, puesto que se consigue una orde-

---

[2] Anteriormente se dio esta energía en e.V referida a un átomo. Ahora viene dada en Kcal/mol, haciendo los oportunos cambios de unidades.

nación muy estable en la red, compensándose las cargas iónicas del modo más perfecto. La energía reticular en el caso del cloruro sódico es de 183 Kcal/mol:

$$Na^+ \text{ (g)} + Cl^- \text{ (g)} \rightarrow Na^+Cl^- \text{ (s)} + 183 \text{ Kcal/mol}$$
$$\text{(g = gaseoso, s = sólido)}$$

Esta energía *compensa* con creces las 35 Kcal/mol que faltaban, resultando entonces que en el proceso global de formación de NaCl cristalino a partir de sus átomos aislados se desprenden 183 — 35 = 148 Kcal/mol:

$$Na \text{ (g)} + Cl \text{ (g)} \rightarrow Na^+Cl^- \text{ (s)} + 148 \text{ Kcal/mol}$$

En los casos en que la energía reticular no compense tal déficit, no se formará el enlace iónico puro.

4-4. Enlace covalente. Teoría de Lewis.

a) *Teoría de Lewis.*

Según Lewis, cuando dos átomos toman contacto pueden formar enlace *compartiendo pares de electrones*, con lo cual pueden alcanzar la estructura estable de gas noble [3]

Así, la molécula de cloro Cl_2:

$$:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \; + \; \times\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\overset{\times}{\underset{\times}{}} \rightarrow \; :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\overset{\cdot}{\underset{\times}{}}\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{Cl}}\overset{\times}{\underset{\times}{}}$$

con lo que cada átomo queda rodeado de *ocho* electrones, bien sean suyos o compartidos.

Cada par de electrones compartido, situado en la zona intermedia de los átomos, constituye un enlace que se llama *enlace covalente*.

b) *Diagramas de Lewis.*

En los diagramas que emplea Lewis van marcados alrededor del átomo en cuestión, con puntos, aspas, etc., el número de electrones de valencia. Nosotros em-

[3] Por este motivo (8 electrones periféricos como los gases nobles), fue denominada teoría del octeto.

plearemos frecuentemente diagramas de Lewis, puesto que permiten un modo simple, aunque sin entrar en muchos detalles, de representar las moléculas. Suelen también representarse los pares de electrones con una simple raya, y muchas veces se omiten los pares de electrones que no toman parte en el enlace.

Veamos representadas, por ejemplo, de varias maneras las moléculas de agua, amoníaco y metano:

H_2O:

$$H \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\times O \times}} H$$

$$H - \overline{\underline{O}} - H$$

$$H - O - H$$

NH_3:

$$H \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\times}{\times N \times}} H \quad (\text{con } H \text{ debajo})$$

$$H - \overline{N} - H \quad (\text{con } H \text{ debajo, unido por una raya})$$

$$H - N - H \quad (\text{con } H \text{ debajo, unido por una raya})$$

CH_4:

$$H \overset{\times\cdot}{\underset{\cdot\times}{\times C \times}} H \quad (\text{con } H \text{ encima y debajo})$$

$$H - C - H \quad (\text{con } H \text{ encima y debajo, unidos por rayas})$$

c) *Enlaces múltiples.*

En otras ocasiones, para lograr la configuración de gas noble, los átomos han de compartir *más* de un par de electrones. Aparecen así los enlaces múltiples.

Por ejemplo, en el caso del oxígeno y del acetileno:

O_2:

$$\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} :: \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{O}}$$

$$O = O$$

C_2H_2:

$$H : C \vdots C : H$$

$$H - C \equiv C - H$$

d) *Enlace covalente coordinado.*

Puede suceder que el par de electrones sea suministrado *por un solo átomo*, y el enlace se llama entonces covalente coordinado (se representa por una flechita que sale del átomo donador del par electrónico).

Es el caso, por ejemplo, de los iones hidronio y amonio [4]:

H_3O^+

$$H \overset{\times}{\underset{\times}{\cdot}}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\overset{\times}{\cdot} H \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad \left[\begin{array}{c} H \\ H \, {}_{\times}^{\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{}_{\cdot}^{\times} \, H \end{array}\right]^+$$

o de otro modo,

$$H-O-H \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad \left[\begin{array}{c} H \\ \uparrow \\ H-O-H \end{array}\right]^+$$

NH_4^+

$$\begin{array}{c} H-\ddot{N}-H \\ | \\ H \end{array} \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad \left[\begin{array}{c} H \\ \uparrow \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$

c) *Fallos de la teoría de Lewis.*

A pesar de la brillante explicación que suministra de la estructura de las moléculas, la teoría de Lewis tiene fallos. Los dos principales son:

No explica la geometría de las moléculas. (¿Por qué la molécula de agua es angular y no lineal?)

Tampoco explica la estructura de algunos compuestos como el SF_6, donde el S se encuentra rodeado de 12 electrones (compruébese), estructura que no corresponde a un gas noble.

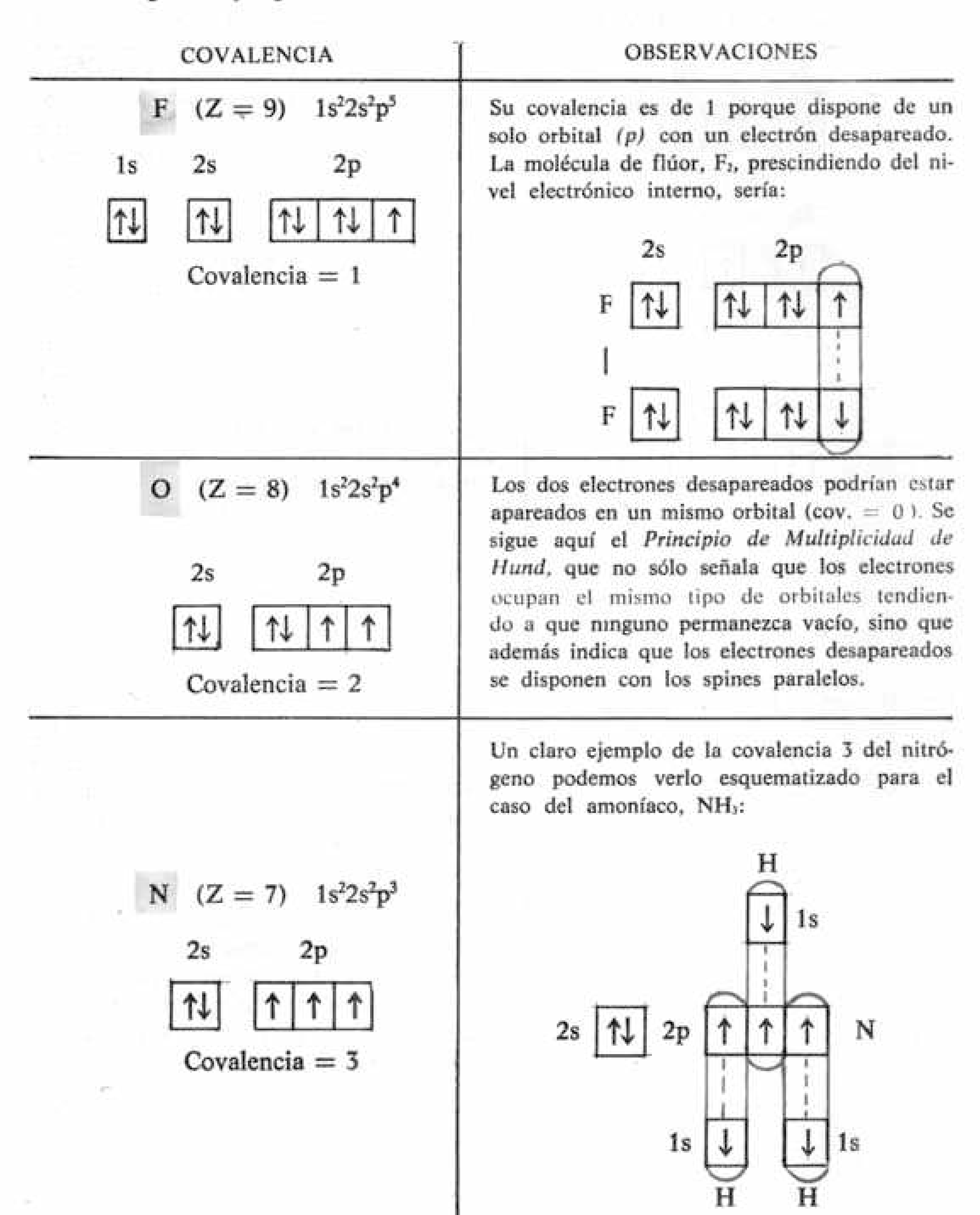
4-5. Covalencia.

Se llama *covalencia* o valencia covalente de un elemento al número de enlaces covalentes que es capaz de formar. Así, el flúor tiene de covalencia 1, el cloro presenta varias covalencias: 1, 3, 5, 7, etc.

La teoría de la Mecánica Ondulatoria supone que para formar un enlace covalente cada uno de los dos átomos debe poseer un electrón desapareado con spines

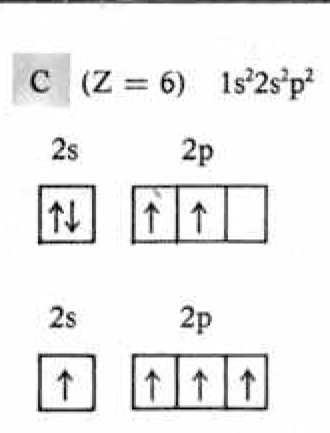
[4] En estos dos casos concretamente sería imposible formar enlace covalente normal, puesto que el H+ es ni más ni menos que el átomo de hidrógeno que ha perdido su único electrón, es decir, el protón.

contrarios, de tal modo que la formación del enlace covalente consiste en el *apareamiento* de los electrones, ya que así se consigue un sistema de energía menor. Veamos algunos ejemplos de elementos del segundo período.



COVALENCIA	OBSERVACIONES
F (Z = 9) $1s^2 2s^2 p^5$ 1s 2s 2p ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ Covalencia = 1	Su covalencia es de 1 porque dispone de un solo orbital *(p)* con un electrón desapareado. La molécula de flúor, F_2, prescindiendo del nivel electrónico interno, sería: 2s 2p F ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ | F ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↓
O (Z = 8) $1s^2 2s^2 p^4$ 2s 2p ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ Covalencia = 2	Los dos electrones desapareados podrían estar apareados en un mismo orbital (cov. = 0). Se sigue aquí el *Principio de Multiplicidad de Hund*, que no sólo señala que los electrones ocupan el mismo tipo de orbitales tendiendo a que ninguno permanezca vacío, sino que además indica que los electrones desapareados se disponen con los spines paralelos.
N (Z = 7) $1s^2 2s^2 p^3$ 2s 2p ↑↓ ↑ ↑ ↑ Covalencia = 3	Un claro ejemplo de la covalencia 3 del nitrógeno podemos verlo esquematizado para el caso del amoníaco, NH_3: H ↓ 1s 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ ↑ N 1s ↓ ↓ 1s H H

COVALENCIA	OBSERVACIONES

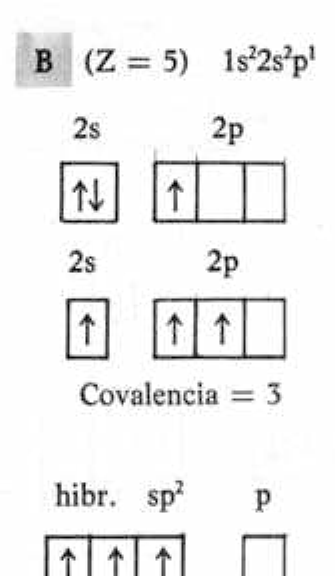


hibr. sp^3

↑ ↑ ↑ ↑

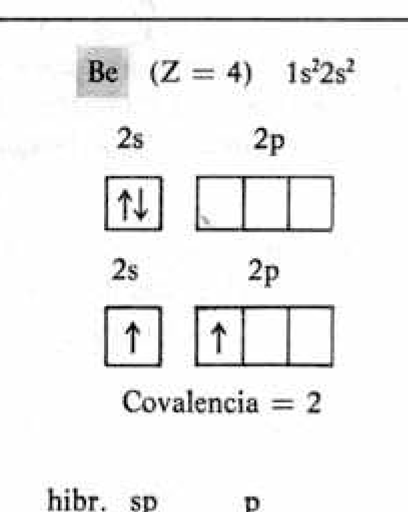
Según la primera configuración indicada, el C debería tener covalencia de 2. Sabemos, no obstante, que en todos sus compuestos manifiesta una clara covalencia de 4. Esto se debe a que los compuestos son tan estables, que con la energía desprendida en su formación puede *promocionarse* un electrón 2s al orbital 2p vacío.

Ocurre, además, que, según esto, los 4 enlaces del C deberían ser diferentes (1 a través de un orbital *s* y 3 a través de tres orbitales *p)*, mientras que experimentalmente se demuestra que son exactamente iguales. La razón de ello estriba en que se forman 4 *orbitales híbridos* o intermedios entre el orbital *s* y los tres orbitales *p*, y, por este motivo, se llaman *híbridos* sp^3.

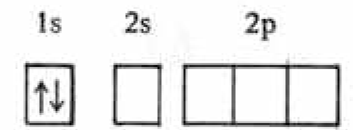


Al igual que el C, el B promociona uno de sus electrones *s* a un orbital *p*, con lo que resulta una covalencia de 3 y el átomo sufre una *hibridación* sp^2, quedando un orbital *p* puro.

Pero aquí aparece otro fenómeno: quedan *orbitales de valencia vacíos*. Esto es causa de gran inestabilidad y, por tanto, reactividad de sus compuestos. Así, por ejemplo, el BH_3 no existe sino en la forma dímera B_2H_6, el BF_3 es bastante reactivo, etc.

COVALENCIA	OBSERVACIONES
	En este caso quedan dos orbitales *p* vacíos. Por lo que sus compuestos en estado molecular (BeH_2, BeF_2) son sólo estables a temperaturas superiores a los 700° C. En cuanto a la hibridación se forman dos *orbitales híbridos sp*, quedando dos orbitales *p* puros, es decir, sin hibridarse.

¿Por qué los gases nobles son monoatómicos y muy estables? Consideremos el caso del helio. He: $1s^2$



Según se ve no tiene orbitales de valencia vacíos ni puede promocionar electrones hasta el segundo nivel, ya que la diferencia de energía es demasiado elevada.

¿Cómo se explica la molécula SF_6? O en otras palabras: ¿cómo puede actuar el S con valencia de 6?

Como el S tiene un Z = 16, su nivel más externo será $3s^2p^4$. Pero en el tercer nivel aparecen ya los orbitales *d* a unas energías no muy alejadas de los 3s y 3p. La promoción de electrones a estos orbitales será posible. De este modo:

3s	3p	3d	
↑↓	↑↓ ↑ ↑		covalencia = 2
↑↓	↑ ↑ ↑	↑	covalencia = 4
↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑	covalencia = 6

4-6. Orbitales y geometría de las moléculas.

Hasta ahora hemos considerado sólo la covalencia de los distintos elementos y los compuestos que son capaces de formar. Pero nada acerca de la geometría de sus moléculas. ¿Por qué, por ejemplo, la molécula F_2 es lineal; NH_3, piramidal; CH_4, tetraédrica, etc.?

La teoría de la *Mecánica Ondulatoria*[5] explica esto basándose en el *carácter direccional* de los orbitales que se *solapan* para formar el enlace con dos electrones de *spines contrarios* y de modo que los núcleos de los átomos queden en línea recta.

Pasemos a estudiar algunos ejemplos.

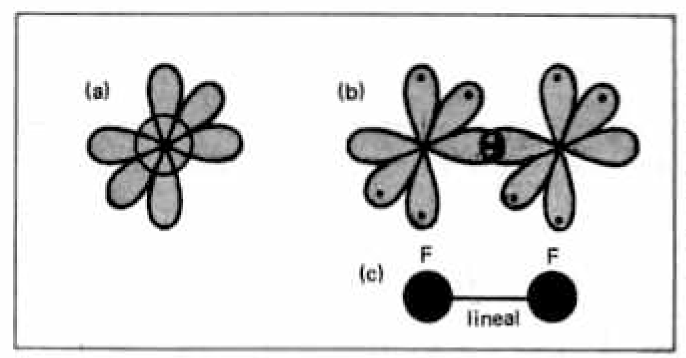


Fig. 4 - 2.
Formación de la molécula F_2.
(a) Orbitales de valencia del átomo de F
(b) Solapamiento de los orbitales p semillenos de ambos átomos
(c) Geometría de la molécula.

En la fig. 4-2 (a) vemos representado el átomo de flúor con sus orbitales de valencia 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Uno de los orbitales *p* contiene un solo electrón (los otros dos están completos) y a través de él se produce el enlace, interpenetrándose con el orbital en idénticas condiciones de otro átomo (b). (Se ha omitido en el esquema, para mayor simplicidad, el orbital 2s, que tampoco interviene en el enlace.) Fácilmente se ve que la molécula F_2 es *lineal* (c).

Las estructuras espaciales de las moléculas de H_2O y NH_3 se muestran en la figura 4-3. Se produce un solapamiento de los orbitales *p* con un electrón desapa-

[5] Existen dos tratamientos para explicar la estructura de las moléculas según la Mecánica Ondulatoria. Uno, el de *orbitales moleculares*, consiste en considerar a la molécula como una unidad donde cada electrón pertenece y puede moverse por toda ella. Los niveles de energía ocupados entonces por los electrones son orbitales comunes a toda la molécula.

El otro, que es el que vamos a seguir, el de *orbitales atómicos*, más sencillo (aunque menos correcto), se basa en la suposición de que los átomos en una molécula se parecen mucho a los átomos aislados, conservando cada uno sus orbitales.

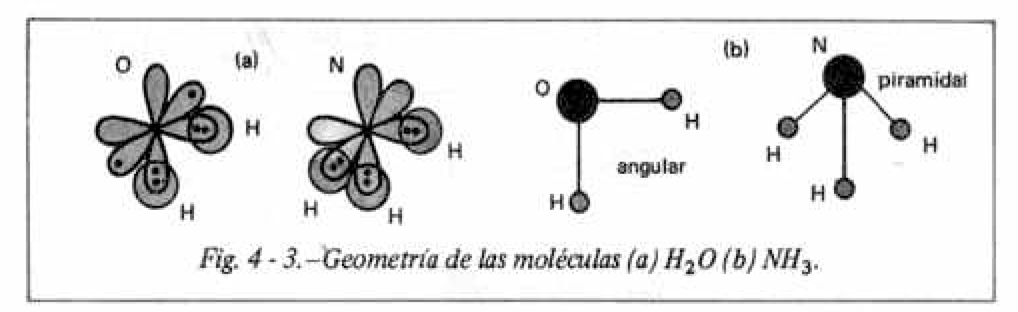


Fig. 4 - 3.–Geometría de las moléculas (a) H_2O (b) NH_3.

reado del O y N con los 1s del H. La molécula de agua es *angular* y la de amoníaco *piramidal*. Ambas con ángulos de enlace teóricos de 90° C, pero en la práctica un poco mayores (unos 104° para el H_2O y 108° para el NH_3) debido a la repulsión de los protones entre sí.

Nos encontramos en la molécula de CH_4 con orbitales híbridos. La forma de todos ellos [fig. 4-4 (a)] es la de un orbital *p* que prácticamente ha perdido uno de sus lóbulos. Su orientación depende ya del tipo de hibridación. Los híbridos sp^3 demuestra la Mecánica Ondulatoria que se disponen *tetraédricamente* [fig. 4-4 (b)], resultando con esta geometría el CH_4 [fig. 4-4 (c)].

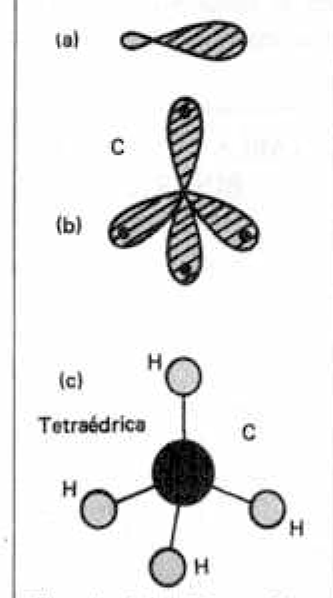


Fig. 4 - 4.(a) Forma de un orbital híbrido (b) Disposición espacial de los 4 híbridos sp^3 del átomo de C (c) Geometría de la molécula CH_4.

Los orbitales híbridos sp^2, que presenta el átomo de boro, por ejemplo, en el BF_3, se distribuyen en un plano formando ángulos de 120° C. El orbital *p* puro que queda se dispone perpendicularmente a dicho plano. De este modo el BF_3 posee una geometría *triangular plana* (fig. 4-5).

En cuanto al berilio suele adoptar hibridación sp, colocándose linealmente los dos orbitales híbridos (no confundirlos con uno *p*), mientras que los dos *p* puros lo hacen perpendicularmente a ellos.

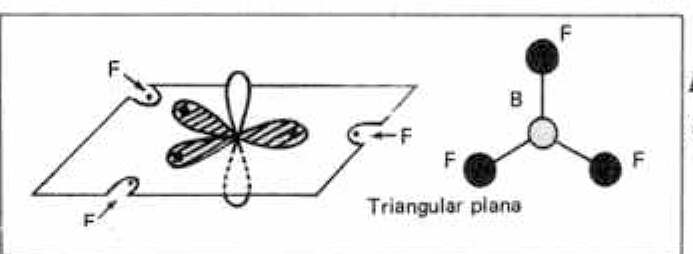


Fig. 4 - 5.

Geometría de la molécula de BF_3.

La geometría de la molécula de BeF_2 es, pues, *lineal* (fig. 4-6).

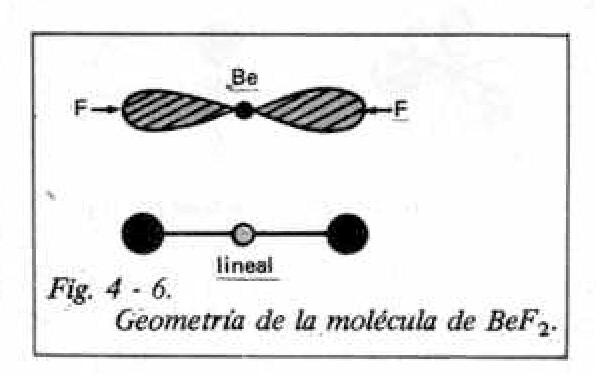


Fig. 4 - 6.
Geometría de la molécula de BeF_2.

En la tabla 4-1 se resumen las características antes estudiadas de moléculas en que intervienen elementos del 2.° período.

TABLA 4-1.—CARACTERISTICAS MOLECULARES DE COMPUESTOS BINARIOS DE ALGUNOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

Elemento	*Covalencia*	*Orbital de enlace*	*Ej. de sus compuestos*	*Forma de la molécula*
He	0	—	—	esférica (monoatómica)
Li	1	s	LiF (g)	lineal (diatómica)
Be	2	hibr. sp	BeF_2 (g)	lineal (triatómica)
B	3	hibr. sp^2	BF_3	triangular plana
C	4	hibr. sp^3	CH_4	tetraédrica
N	3	p^3	NH_3	piramidal
O	2	p^2	H_2O	angular
F	1	p	F_2	lineal (diatómica)
Ne	0	—	—	esférica (monoatómica)

4-7. Polaridad de los enlaces.

Ya hemos visto que el enlace covalente consiste en compartir un par de electrones que está colocado entre los dos núcleos.

Este par de electrones en el caso de moléculas formadas por dos átomos iguales (H_2, Cl_2, etc.) está situado exactamente entre los dos núcleos. Pero en los demás casos, que son la mayoría, tienden a distribuirse *más cerca* del núcleo del átomo que posea mayor afinidad electrónica que el otro.

Así la molécula de HCl será *polar*, puesto que el átomo de Cl, al ser más electronegativo que el H, atraerá más hacia sí el par de electrones:

$$\overset{\delta+}{H} — \overset{\delta-}{Cl}$$

Se creará un *dipolo eléctrico* [6], es decir, el centro de las cargas positivas y negativas no coincide. Por tanto, la molécula será polar.



Fig. 4-7.–Gradación de polaridad entre un enlace covalente apolar y otro iónico puro.

Observaremos entonces una gradación entre un enlace covalente apolar y un enlace iónico que muy exageradamente podemos representar del siguiente modo, correspondiéndole a cada uno el esquema de la fig. 4-7.

$\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\times Cl}}$	$\overset{\bullet}{\times}$	$\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{Cl}}:$	covalente apolar
$\overset{\delta+}{H}$	$\overset{\bullet}{\times}$	$\overset{\delta-}{\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{Cl}}}:$	covalente polar
$\overset{+}{Na}$		$\overset{\bullet}{\times}\overset{-}{\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{Cl}}}:$	iónico

[6] Los símbolos δ+ y δ− significan que el átomo no llega a alcanzar una carga + o − neta. Se trata de una carga parcial. No se forman iones como en el caso del enlace iónico.

El enlace iónico puede entonces, en cierto modo, considerarse como un caso límite de enlace covalente cuando la polaridad es máxima.

A la inversa, como el enlace iónico se forma por la transferencia total del par de electrones, cuando tiene lugar un *desplazamiento parcial*, podemos considerar el enlace como de *carácter parcialmente iónico.*

Como la mayoría de los compuestos covalentes son polares presentarán, según este criterio, más o menos acusadamente cierto carácter iónico.

Cuanto mayor la diferencia de electronegatividades, mayor será la polaridad y mayor el carácter iónico del enlace. Según Pauling, cuando la diferencia de electronegatividad es de 1,7, el enlace tiene aproximadamente el 50 por 100 de carácter iónico. Si la diferencia es mayor será conveniente representar el compuesto mediante una fórmula iónica, y si es menor, mediante una covalente (tabla 4-2).

TABLA 4-2.—TIPOS DE ENLACE DE LOS COMPUESTOS DE FLUOR DE LOS ELEMENTOS DEL SEGUNDO PERIODO

Compuesto	*Enlace*	*Tipo de enlace*
LiF	Li-F	IONICO
BeF_2	Be-F	↑ carácter iónico creciente
BF_3	B-F	
CF_4	C-F	
NF_3	N-F	ligeramente iónicos
OF_2	O-F	
F_2	F-F	COVALENTE (apolar)

Conviene distinguir entre polaridad de un enlace y polaridad de una molécula, pues hay moléculas que teniendo enlaces polares (BF_3, CCl_4, etc.) son apolares.

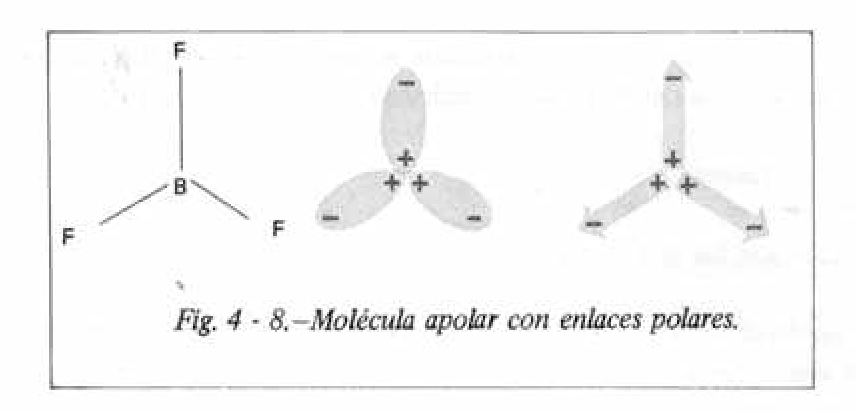


Fig. 4 - 8.–Molécula apolar con enlaces polares.

Esto es posible porque al ser simétricas los centros de las cargas positivas y negativas coinciden (o la resultante de la suma de los vectores momento dipolar es cero, fig. 4-8).

4-8. Enlace por puente de hidrógeno.

Se nos muestra en la tabla 4-3 que los puntos de fusión y ebullición de los hidruros de la familia del oxígeno (anfígenos) aumentan progresivamente con el tamaño molecular. De acuerdo con esto, por extrapolación, el punto de ebullición del agua debía ser del orden de $-80°$ C (fig. 4-9).

TABLA 4-3.—PUNTOS DE FUSION Y EBULLICION (° C) DE LOS HIDRUROS DE LOS ANFIGENOS

Compuesto	*P. F.*	*P. E.*
H_2O	0	100
H_2S	—62,9	—60,1
H_2Se	—64	—42
H_2Te	—54	—1,8

¿Por qué entonces los puntos de fusión y ebullición del agua son anormalmente altos?

Lo primero es suponer que sus moléculas se verán atraídas entre sí por fuerzas más intensas que las del resto de los hidruros.

¿Qué tipo de fuerzas?

Estas fuerzas son las que constituyen el enlace por puente de hidrógeno.

Al estar unido el átomo de hidrógeno con el de un elemento muy electronegativo, el par de electrones estará muy atraído por éste, con lo cual queda el protón casi desnudo de carga eléctrica negativa, formando entonces enlace electrostático (puente de hidrógeno) con el átomo muy electronegativo de *otra* molécula vecina. Como se advierte, este enlace es, en esencia, una unión entre dipolos extraordinariamente intensos.

Prácticamente sólo se dan los enlaces por puente de hidrógeno con el flúor, oxígeno y nitrógeno (los más electronegativos y de volumen pequeño). Por supuesto, los más fuertes corresponden a los formados con el flúor.

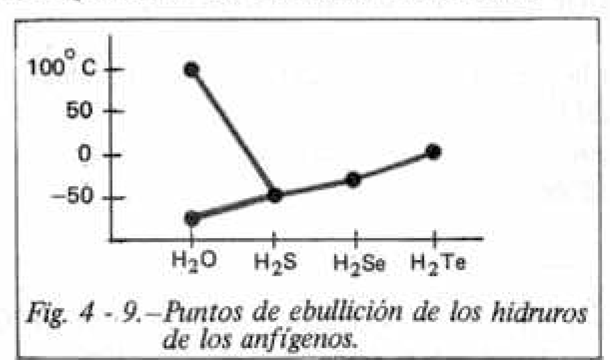


Fig. 4 - 9.–Puntos de ebullición de los hidruros de los anfígenos.

Así, por ejemplo, en el caso del agua (fig. 4-9) surge una fuerza atractiva entre los H y los O de moléculas contiguas.

```
H
 \           H
  O — H ---------- O /
                     \
                      H
```

En el fluoruro de hidrógeno el fenómeno es más acusado:

......H — F...........H — F...........H — F......

$(HF)_n$

```
F — H
:   :
:   :    H2F2
:   :
H — F
```

H_2F_2

A temperatura ordinaria se presenta en forma de $(HF)_n$, en donde n varía desde 1 a 6 con un gran porcentaje de la forma dímera [7] $(HF)_2$, muy estable. A unos 100° C los enlaces por puente de hidrógeno se rompen, y entonces sólo encontramos la forma HF.

4. CUESTIONES

4-1. ¿Cuál será la electrovalencia de los siguientes átomos?:

a) Al *b)* K *c)* Br *d)* Ne

4-2. ¿Qué condiciones deben cumplir dos átomos para que puedan dar entre ellos un enlace de tipo iónico? ¿Se podrá dar entre el Cl y el N? Razonar la respuesta.

4-3. Explicar mediante diagramas de Lewis las siguientes especies químicas: OH^-, PH_3, H_2S y O_2. ¿Cuál será la covalencia de cada uno de los átomos? Justificar la respuesta.

4-4. ¿Se puede explicar perfectamente la molécula de H_3N mediante la teoría de Lewis? ¿Y la de N_2? ¿Por qué?

4-5. ¿Cuál es la causa de que el N, O, Cl se hallen en forma molecular?

4-6. Representar la molécula de sulfuro de hidrógeno mediante la teoría de orbitales de la Mecánica Ondulatoria.

4-7. Representar las moléculas de dicloruro de azufre y anhídrido hipocloroso.

a) Mediante un diagrama de Lewis.
b) A partir de la teoría de orbitales. ¿Cuál será su geometría?

4-8. Considerando los dos siguientes compuestos: Cl_3P y Cl_5P. Determinar:

a) Cuál de ellos adopta hibridación y de qué tipo.
b) La geometría de la molécula de Cl_5P por la teoría de orbitales.

4-9. De los siguientes compuestos: Cl_5N y Cl_5P, uno de ellos no puede existir normalmente. ¿Cuál es? ¿Por qué?

---

[7] De ahí que suela escribirse frecuentemente el fluoruro de hidrógeno como H_2F_2 y que aparezcan bifluoruros como KF_2H.

4-10. ¿Existirá polaridad en las siguientes moléculas: PH_3, NH_3, O_2, H_2O y HBr? ¿Por qué?

4-11. ¿Puede darse en el neón enlace de tipo covalente? ¿Cuál sería su covalencia? Razonar la respuesta.

4-12. ¿Qué forma geométrica adoptarán las siguientes moléculas: Cl_3B y SbH_3?



5 GASES. TEORIA CINETICA

5-1. Ley de Boyle-Mariotte.

Si tenemos un cilindro provisto de émbolo móvil y se añaden pesas en la parte superior (fig. 5-1), el volumen del gas encerrado en el cilindro disminuirá. Supongamos que éste sea nitrógeno. Partimos, por ejemplo, de 460 cc. y comenzamos a colocar las pesas. En cada operación recogemos dos datos: la presión del gas, P, y el volumen que ocupa a tal presión, V. Obtendremos resultados como los expuestos en la tabla 5-1.

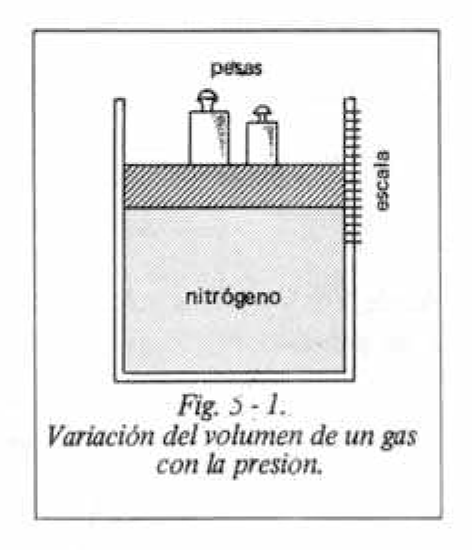


Fig. 5 - 1.
Variación del volumen de un gas con la presion.

TABLA 5-1

P (mm)	*V (cc)*
760	460
1.400	250
1.750	200
3.500	100

Vamos a llenar ahora el cilindro con igual cantidad de cloro. El cloro posee propiedades químicas muy *diferentes* al nitrógeno. Si repetimos el experimento lo lógico sería, incluso partiendo de la misma cantidad, obtener diferentes resultados. No ocurre así.

Deducimos que todos los gases se comportan igual en tales condiciones.

Estudiando los datos para tratar de deducir una ley y darle expresión matemática observamos que:

$$PV = K \qquad (K = \text{constante})$$

Esto fue lo que descubrieron Boyle y Mariotte [1].

A temperatura constante, los volúmenes ocupados por una misma masa gaseosa son *inversamente proporcionales* a las presiones que soporta.

Por tanto, otro modo de escribirla es el siguiente:

$$\frac{V}{V'} = \frac{P'}{P}$$

donde V y V′ son los volúmenes que ocupa la misma masa de gas (sea cual fuere) a las presiones P y P′, respectivamente.

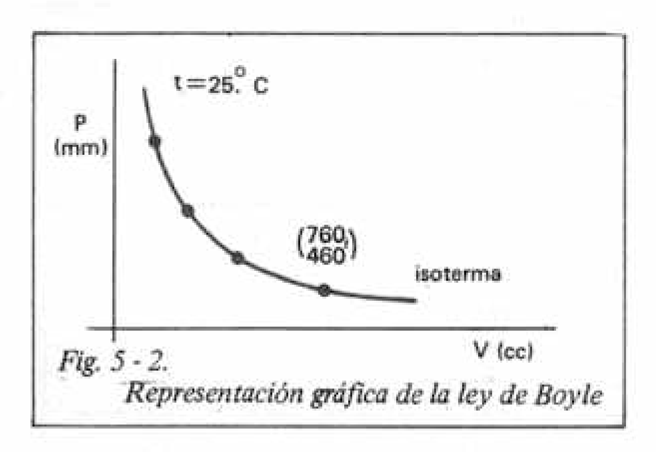


Fig. 5 - 2.
Representación gráfica de la ley de Boyle

Incluso puede representarse gráficamente en un diagrama P-V, resultando que los puntos están alineados en una rama de hipérbola que constituye una *isoterma* (fig. 5-2). Si los conjuntos de medidas se hacen cada uno a otras temperaturas diferentes obtendríamos una familia de isotermas (la fig. 5-2 representa sólo la isoterma de 25° C, temperatura a la que se hicieron las medidas de la tabla 5-1).

[1] Esta ley fue enunciada independientemente por Boyle y Mariotte en 1676.

5-2. Ley de Gay Lussac-Charles. Cero absoluto.

Continuemos la serie de experiencias anteriores empleando un cilindro de émbolo móvil donde encerramos diversos gases. Estudiaremos ahora, como lo hicieron Gay Lussac y Charles [2], la dilatación de los mismos a presión constante (fig. 5-3).

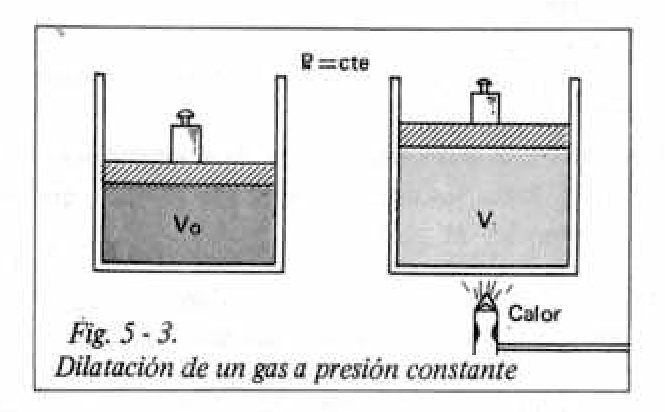


Fig. 5 - 3.
Dilatación de un gas a presión constante

Partiendo de un volumen conocido, V_0, de cada medida se recogen dos datos: el aumento de temperatura, t, y el volumen que alcanza a dicha temperatura, V.

Se comprueba que los datos responden a la fórmula:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

En donde α es el *coeficiente de dilatación*. Cada sólido o líquido tiene un α particular. Si se repiten las medidas con otros gases, se ve además que α es la *misma* para todos ellos, sea cual sea el gas, y su valor, 1/273.

Podemos entonces escribir la ecuación anterior:

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273} t$$

de la que deducimos que, al enfriar, irá disminuyendo el gas su volumen, de tal modo que llegaría a hacerse cero a $-273°$ C, si no se licuara antes (fig. 5-4).

Esta temperatura tan especial, que es el límite inferior de las temperaturas, se llama *cero absoluto*.

---

[2] La ley fue dada por ambos de modo independiente hacia 1802.

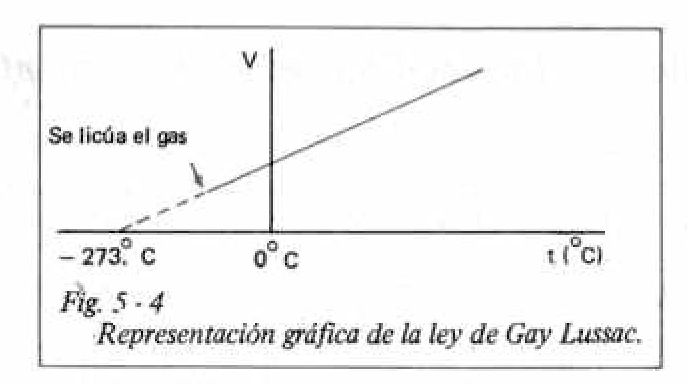


Fig. 5 - 4
Representación gráfica de la ley de Gay Lussac.

Por tanto, resulta más racional como origen de temperaturas esta de −273° C, hacia la que concurren todos los cuerpos en estado gaseoso, que la de 0° C, punto de fusión de una sustancia: el agua.

Surge de este modo la *escala Kelvin o absoluta*. Como −273° C = 0 °K, entre los grados Kelvin y los centígrados existe la siguiente relación [3]: $T = t + 273$.

Si se pone la ley en función de la temperatura absoluta, su expresión toma una forma mucho más sencilla:

$$\left.\begin{array}{l} V = V_0(1 + \alpha t) \\ V' = V_0(1 + \alpha t') \end{array}\right\} \quad \frac{V}{V'} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \quad ,, \quad \frac{V}{V'} = \frac{1 + \dfrac{T - 273}{273}}{1 + \dfrac{T' - 273}{273}}$$

con lo que resulta:

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'}$$

Sobre esta expresión podemos enunciar ya la ley de Gay Lussac-Charles:

A presión constante los volúmenes de una misma masa gaseosa son directamente proporcionales a sus temperaturas absolutas.

5-3. Ecuación de estado de los gases.

La ecuación de estado de los gases reúne las leyes de Boyle y Gay Lussac. Relaciona, por tanto, presión, volumen y temperatura.

[3] Los grados Kelvin son iguales en magnitud que los centígrados, mayores que los Fahrenheit y menores que los Reaumur.

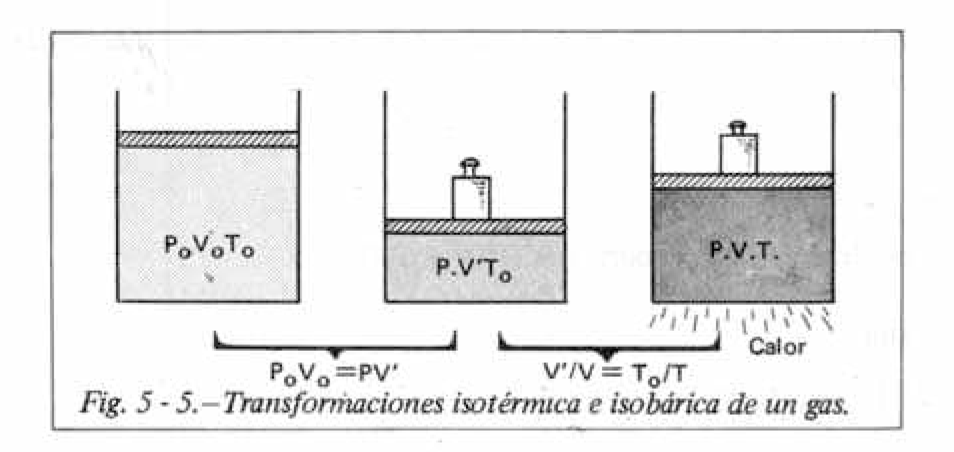


Fig. 5 - 5.–Transformaciones isotérmica e isobárica de un gas.

Supongamos (fig. 5-5) un gas encerrado en un cilindro en unas condiciones iniciales P_o, V_o, T_o [1]. Al aumentar la presión las condiciones serán P, V', T_o [2], y, por último, se calienta a presión constante, con lo cual resulta P, V, T [3]. El desarrollo de estas transformaciones viene indicado en un diagrama P-V (fig. 5-6), en el que se aprecia que de [1] a [2] el proceso transcurre isotérmicamente (T_o) y de [2] a [3] isobáricamente (a presión constante), hasta alcanzar la isoterma T.

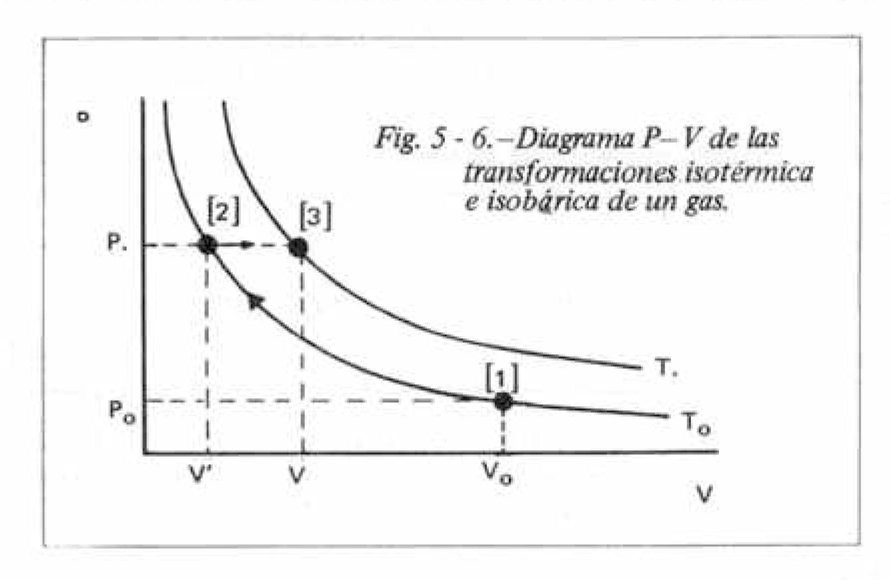


Fig. 5 - 6.–Diagrama P–V de las transformaciones isotérmica e isobárica de un gas.

Como el paso de [1] a [2] transcurre a temperatura constante puede aplicarse la ley de Boyle, y al ser de [2] a [3] a presión constante, la ley de Gay Lussac:

$$[1] \rightarrow [2] : P_oV_o = PV' \qquad [2] \rightarrow [3] : \frac{V'}{V} = \frac{T_o}{T}$$

Despejando V′ de ambas ecuaciones y ordenando tendremos la *ecuación de estado de los gases perfectos:*

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o}$$

Si partimos de condiciones normales (0° C y 760 mm).

$$\begin{cases} P_o = 1 \text{ atm.} \\ V_o = 22{,}4 \text{ l./mol} \cdot \text{n moles} \\ T_o = 273° \text{ K} \end{cases}$$

$$\frac{P_o V_o}{T_o} = \frac{1 \text{ atm.} \cdot 22{,}4 \text{ l./mol} \cdot \text{n moles}}{273° \text{ K}} = n\,R$$

Englobando todos los valores constantes en una magnitud, R, *constante de los gases perfectos:*

$$R = \frac{1 \text{ atm.} \cdot 22{,}4 \text{ l./mol}}{273° \text{ K}} = 0{,}082 \, \frac{\text{atm.} \cdot \text{l.}}{°\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Sustituyendo el segundo miembro de la ecuación de los gases perfectos nos resulta la llamada *ecuación de Clapeyron*, que no es sino otra forma de escribir la ecuación de estado:

$$\frac{PV}{T} = n\,R \qquad\qquad PV = nRT$$

PROBLEMA RESUELTO 5-1.

Una muestra de gas hidrógeno a 100° C y 1 atm. de presión ocupa un volumen de 350 cc. Si este gas se transfiere a un recipiente de 4,0 l. y se enfría a 25° C, ¿cuál será su presión?

Solución:

En las condiciones iniciales:

$$T_o = 273 + 100 = 373 °\text{K}$$

$$P_o = \text{atm.}$$

$$V_o = \frac{350}{1.000} = 0{,}35 \text{ l.}$$

En las condiciones finales:

$$T = 273 + 25 = 298\ ^\circ K$$

$$P = ?$$

$$V = 4{,}0\ l.$$

Al ser la misma masa la que experimenta los cambios en sus condiciones se cumplirá:

$$\frac{P_o V_o}{T_o} = \frac{PV}{T}$$

sustituyendo:

$$\frac{1\ atm.\ 0{,}35\ l.}{373\ ^\circ K} = \frac{P \cdot 4{,}0\ l.}{298\ ^\circ K}$$

de donde:

$$P = 0{,}07\ atm.$$

PROBLEMA RESUELTO 5-2.

Determinar la densidad, en gramos por litro, del bióxido de azufre a 30° C y 300 mm. de presión.

Solución:

$$PV = n\,RT \qquad \text{o bien:} \qquad PV = \frac{m_{SO_2}}{P_{m_{SO_2}}} RT$$

ahora bien, $\frac{m_{SO_2}}{V} = \rho_{SO_2}$, con lo que:

$$P = \frac{\rho_{SO_2}}{P_{m_{SO_2}}} RT$$

Sustituyendo valores:

$$\frac{300}{760}\ atm. = \frac{\rho_{SO_2}}{64}\ 0{,}082\ \frac{atm.\ l.}{^\circ K\ mol}\ (273 + 30)\ ^\circ K$$

en donde 64 es el peso molecular del SO_2:

$$\rho_{SO_2} = 1{,}02\ gr./l.$$

PROBLEMA RESUELTO 5-3.

Determinar el peso molecular de un gas sabiendo que 4 grs. del mismo a 27° C y 1 atm. de presión ocupan un volumen de 3 litros.

Solución:

El volumen en condiciones normales, V_o, vendrá dado por:

$$\frac{P_oV_o}{T_o} = \frac{PV}{T}$$

Sustituyendo los datos:

$$\frac{1\ \text{atm.}\ V_o}{273\ °K} = \frac{1\ \text{atm.}\ 3\ \text{l.}}{300\ °K} \qquad V_o = 2{,}73\ \text{litros}$$

El número de moles del gas será $4/P_m$, y como 1 mol de cualquier gas ocupa 22,4 litros en condiciones normales, podremos establecer la siguiente proporción:

$$\frac{1}{22{,}4} = \frac{4/P_m}{2{,}73} \qquad \text{de donde } P_m = 32$$

Otra manera de resolverlo sería la siguiente:

$$P \cdot V = \frac{m}{P_m} R \cdot T$$

y sustituyendo:

$$1\ \text{atm.}\ 3\ \text{l.} = \frac{4\ \text{grs.}}{P_m}\ 0{,}082 \frac{\text{atm. l.}}{°\text{K mol}}\ 300\ °K$$

5-4. Ley de Dalton de las presiones parciales.

Vamos a ver cómo las leyes de los gases se aplican lo mismo a gases individuales que a mezclas gaseosas.

Supongamos (fig. 5-7) que tenemos dos recipientes exactamente iguales, uno de ellos conteniendo n_1 moles de H_2 a una presión de 60 mm., y otro, n_2 moles de O_2 a 100 mm. Si trasladamos el H_2 al recipiente del O_2, o al revés, observaremos que la mezcla registra una presión de 160 mm., lo que confirma la ley de Dalton, que dice:

La presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de todos ellos.

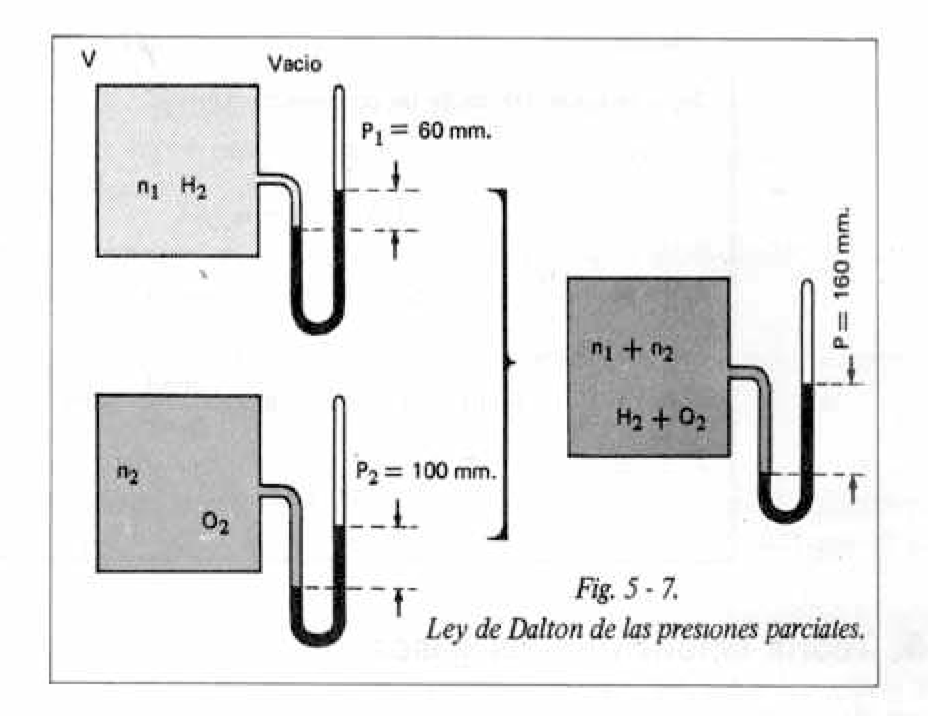


Fig. 5 - 7.
Ley de Dalton de las presiones parciales.

Se entiende por *presión parcial* de un gas en la mezcla la que ejercería si estuviese solo en el recipiente ($H_2 = 60$ mm. y $O_2 = 100$ mm.).

Expresado lo anterior en términos matemáticos:

$$P = p_1 + p_2$$

es decir,

$$P = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

Siendo en este caso n el número total de moles de la mezcla gaseosa. Por tanto, la ecuación de Clapeyron puede utilizarse lo mismo para gases puros que para mezclas.

O en otras palabras, *la presión depende únicamente del número de partículas, no de su clase.*

PROBLEMA RESUELTO 5-4.

En un recipiente de 10 l. se mezclan 10 gr. de hidrógeno con 64 gr. de oxígeno, y después de cerrado se calienta a 300° C. Calcular la presión total de la mezcla.

Solución:

Según la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$P_T = P_{H_2} + P_{O_2}$$

$$P_T V = (n_{H_2} + n_{O_2}) RT$$

siendo $n_{H_2} = \frac{10}{2} = 5$ moles, $n_{O_2} = \frac{64}{32} = 2$ moles y sustituyendo los restantes datos, se obtiene:

$$P_T \, 10 \, l. = (5 + 2) \, mol \cdot 0{,}082 \frac{atm. \, l.}{°K \, mol} 573 \, °K$$

de donde:

$$P_T = 33 \, atm.$$

5-5. Teoría cinética de los gases.

Ya se vio que el idéntico comportamiento de todos los gases al cumplir las leyes anteriores sugiere que la estructura última de todos debe ser la misma.

Particularidades de esta estructura deducida de los hechos experimentales: 1) Como son muy compresibles se deduce que las moléculas han de estar muy separadas. 2) El que se expandan hasta un volumen, prácticamente infinito, sugiere que las moléculas están en incesante movimiento. 3) Como lo hacen en todas direcciones conduce a suponer que se mueven caóticamente en diferentes direcciones [4].

Con estas ideas surge la *Teoría Cinética* [5], que, aunque primitivamente deducida para los gases, pronto se amplió para todos los estados de la materia.

La Teoría Cinética parte de dos postulados básicos:

Las moléculas de la materia están en movimiento.

El calor es una manifestación de ese movimiento.

---

[4] Estas dos últimas hipótesis fueron confirmadas para los líquidos por el botánico R. Brown al observar que los granos de polen suspendidos en disolución acuosa presentaban un movimiento caótico en zig-zag (movimiento browniano) debido a los impulsos comunicados por los choques con las moléculas de agua en incesante y desordenado movimiento.

[5] Fue elaborada en la segunda mitad del siglo XIX, gracias a las aportaciones de Maxwell, Boltzmann y Clausius. Con ella se derrumbó la idea de que la materia en sí era absolutamente inmóvil.

Vamos a ampliar estos postulados en cuatro puntos referidos a gases:

1) Un gas está constituido por un enorme número de moléculas en continuo movimiento, regido por leyes estadísticas, y cuyos choques pueden considerarse como perfectamente elásticos.

2) La presión del gas está originada por los choques de las moléculas con las paredes del recipiente.

3) En un instante dado, las moléculas poseen diferente velocidad, sin embargo, la energía cinética media aumenta con la temperatura absoluta del gas.

4) No existen fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas y el volumen real ocupado por éstas es *despreciable* frente al volumen total ocupado por el gas.

Como, según la Teoría Cinética, todas las propiedades macroscópicas de un gas deben ser consecuencia del movimiento de sus moléculas, veamos cómo aplicando las leyes del movimiento de la mecánica deducimos de un modo teórico las leyes de los gases.

Las fórmulas de la mecánica que seguidamente emplearemos son:

$$\begin{cases} g = mv \\ f = \Delta g/t \qquad (ft = \Delta g) \\ p = \dfrac{f}{S} \end{cases}$$

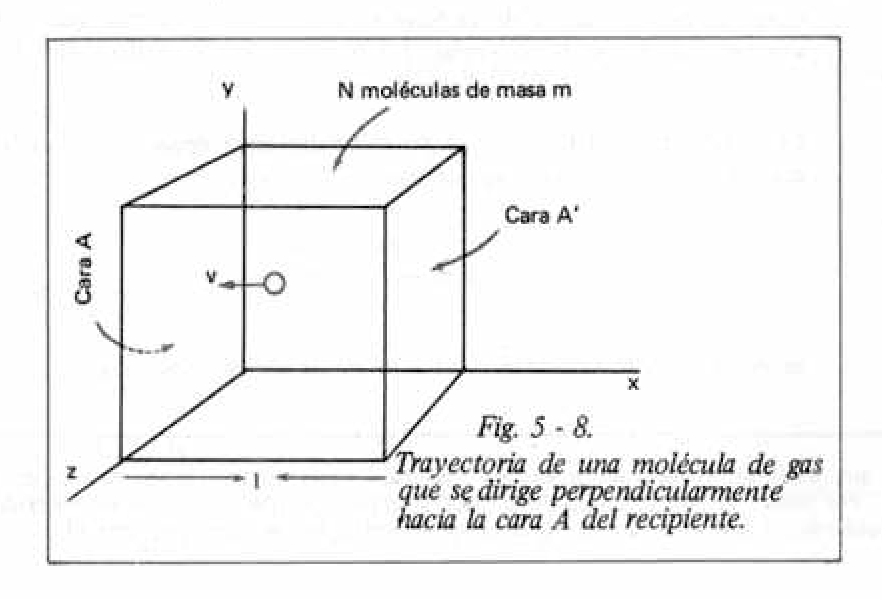


Fig. 5 - 8.
Trayectoria de una molécula de gas que se dirige perpendicularmente hacia la cara A del recipiente.

Supongamos N moléculas de masa m encerradas en un cubo de arista l (figura 5-8) y concretémonos a una sola molécula que se dirige perpendicularmente hacia la cara A con velocidad v. Las cantidades de movimiento antes, g_1, y después, g_2, del choque con A [6], así como la variación de la cantidad de movimiento Δg en el mismo, serán:

$$\left.\begin{array}{l} g_1 = m(-v) = -mv \\ g_2 = mv \end{array}\right\} \quad \Delta g = g_2 - g_1 = 2mv$$

El tiempo que tarda en otro choque (con la cara A'):

$$t = \frac{l}{v}$$

Por tanto, la fuerza ejercida por una sola molécula o variación de su cantidad de movimiento por unidad de tiempo vendrá dada por:

$$f = \frac{\Delta g}{t} = \frac{2mv}{l/v} = \frac{2mv^2}{l}$$

Entonces la presión debida a una sola molécula, como la que estudiamos, que choca con dos caras opuestas, será:

$$p = \frac{f}{S} = \frac{f}{2l^2} = \frac{2mv^2}{2l^3} = \frac{mv^2}{V}$$

(V es el volumen del cubo, o sea el volumen que ocupa el gas).

Como el movimiento es de carácter estadístico, se demuestra que equivale a suponer que de las N moléculas, 1/3 N se mueve de arriba-abajo, 1/3 N de delante-atrás y 1/3 N de izquierda-derecha.

La presión, pues, ejercida por el gas sobre dos caras opuestas, que es la misma que sobre todas las caras, equivale a:

$$P = \frac{N}{3} \frac{m\bar{v}^2}{V}$$

en donde $\bar{v}$ es la velocidad cuadrática media de las moléculas.

---

[6] Hay que tener en cuenta que g es una magnitud vectorial que recibe sus características de v. Por tanto, el signo menos de v hace referencia a que es un vector dirigido hacia la izquierda. Y como el choque es elástico la velocidad se conserva tras él.

Desarrollando la anterior

expresión: $PV = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m\bar{v}^2$ ∴ $PV = \frac{2}{3} N \bar{\varepsilon}_c$

podemos llegar a ver claramente que en ella están contenidas las leyes de Boyle y Gay Lussac:

Boyle $\begin{cases} N = cte \\ \bar{\varepsilon}_c = cte \end{cases}$ Gay Lussac $\begin{cases} N = cte \\ P = cte \end{cases}$

Como ambas se refieren a una misma masa gaseosa N = cte. La de Boyle es válida sólo a temperatura constante. Entonces $\bar{\varepsilon}_c$, energía cinética media de las moléculas, es también $\bar{\varepsilon}_c = cte$, con lo que resulta PV = K. La de Gay Lussac fija la presión, P = cte, quedando V directamente proporcional a $\bar{\varepsilon}_c$ o, lo que es lo mismo, a T (ley de Gay Lussac).

5-6. Interpretación cinética de la temperatura.

La Teoría Cinética ha postulado que la energía cinética media de las moléculas aumenta con la temperatura absoluta. Vamos a deducir ahora qué relación exacta hay entre ellas.

Si en la última expresión sustituimos N por su valor en función del número de moles n y del número de Avogadro N_o:

$$PV = \frac{2}{3} N\bar{\varepsilon}_c = \frac{2}{3} nN_o \bar{\varepsilon}_c$$

Comparando ahora esta ecuación teórica con la obtenida experimentalmente, ha de verificarse que:

$$\left.\begin{array}{l} PV = \frac{2}{3} nN_o \bar{\varepsilon}_c \text{ (teórica)} \\ PV = nRT \text{ (experimental)} \end{array}\right\} \quad \frac{2}{3} N_o \bar{\varepsilon}_c = RT$$

es decir: $\bar{\varepsilon}_c = \frac{3}{2} \frac{R}{N_o} T$, o bien: $\bar{\varepsilon}_c = \frac{3}{2} kT$

siendo $k = R/N_o$ la *constante de Boltzmann* [7].

[7] Como R está referida a un mol, k viene a ser R por molécula.

Claramente se observa la dependencia directa entre la temperatura absoluta de un gas y la energía cinética media de sus moléculas. Dos gases, y en general dos cuerpos, *a la misma temperatura poseerán sus moléculas con la misma energía cinética media.*

Cuando $T = 0$, $e_c = 0$[8], y de aquí el significado riguroso del cero absoluto. *A 0° K, temperatura más baja posible, el movimiento molecular cesa por completo.*

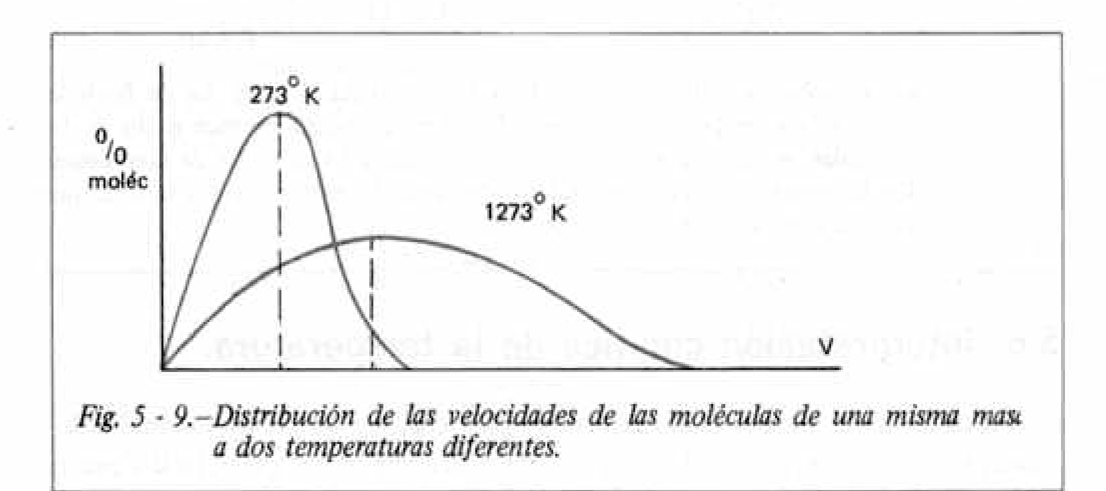


Fig. 5 - 9.–Distribución de las velocidades de las moléculas de una misma masa a dos temperaturas diferentes.

En la fig. 5-9 se muestra la *distribución de las velocidades de las moléculas* de una misma masa a dos temperaturas diferentes. Conviene fijarse en que, aunque las velocidades medias aumentan con la temperatura, también las distribuciones de velocidades se ensanchan.

5-7. Gases reales.

Los *gases reales* sólo cumplen en condiciones ordinarias aproximadamente las leyes de Boyle y Gay Lussac. Precisamente se define como *gas ideal* el que cumple exactamente estas leyes.

A presiones elevadas todos muestran *desviaciones marcadas* (fig. 5-10). Se observan dos tendencias en los gases reales: al principio resultan más compresibles que lo esperado para el gas ideal, pero a presiones suficientemente elevadas, tal tendencia se invierte.

[8] Al no haber e_c negativas, si $\bar{e}_c = 0$, es lo mismo que decir que $e_c = 0$.

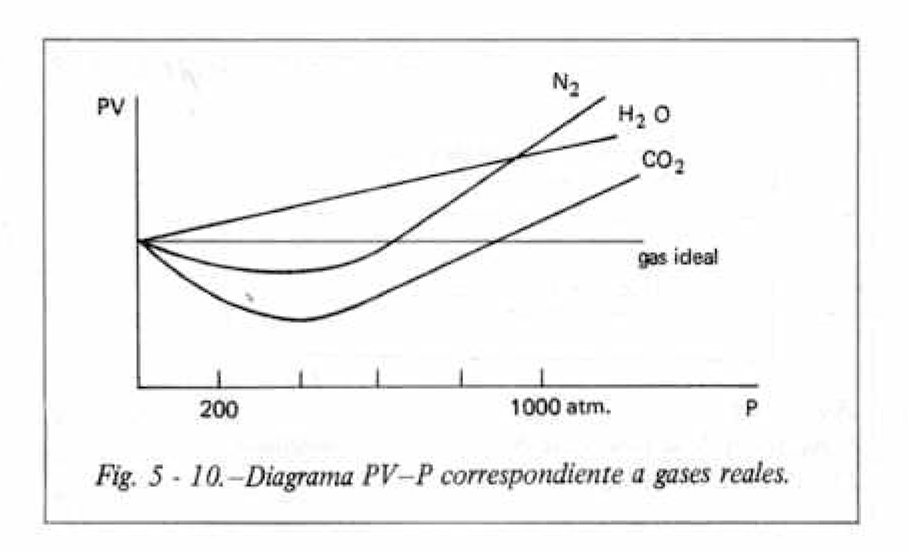


Fig. 5 - 10.–Diagrama PV–P correspondiente a gases reales.

Estas anomalías se explican basándose en la Teoría Cinética con ciertas correcciones.

Para gases ideales se supuso que no existían fuerzas atractivas entre moléculas. A presiones bajas son despreciables, pero a presiones altas son muy importantes. Entonces:

$$V_{medido} < V_{teorico} \qquad \text{(La curva baja)}$$

También se supuso que el volumen de sus moléculas era despreciable. Esto puede ser a bajas presiones; pero a muy altas, las moléculas se aproximan y su volumen resulta apreciable en relación con el volumen libre [9]. Por tanto:

$$V_{medido} > V_{teorico} \qquad \text{(La curva sube)}$$

Estos dos efectos son, pues, contrarios. De que predomine uno u otro depende la desviación de la curva (fig. 5-11).

5-8 Ecuación de Van der Waals.

Van der Waals, teniendo en cuenta los anteriores efectos, modificó la ecuación de los gases perfectos haciéndola extensiva a los gases reales.

---

[9] Que es al que se refieren las fórmulas de los gases ideales.

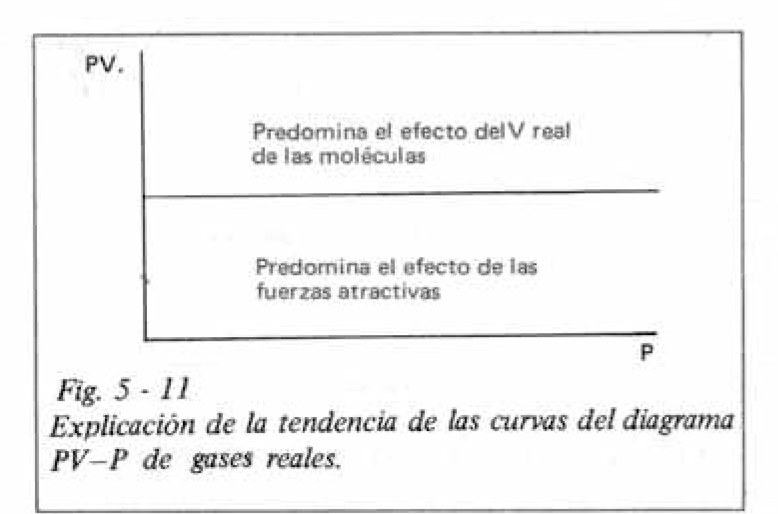


Fig. 5 - 11
Explicación de la tendencia de las curvas del diagrama PV–P de gases reales.

Recordemos que la ecuación de los gases perfectos referida a un mol podríamos indicarla como:

$$P_{ideal} V_{ideal} = RT$$

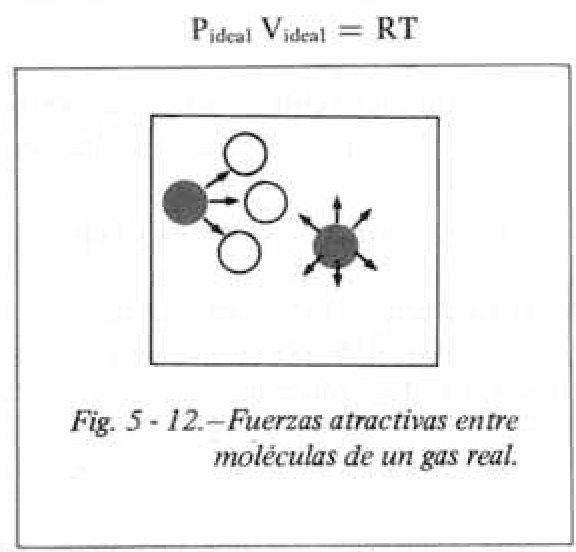


Fig. 5 - 12.–Fuerzas atractivas entre moléculas de un gas real.

Si consideramos dos moléculas de un gas real, una situada en su seno y otra en la periferia (fig. 5-12), deducimos que la segunda, sometida a la atracción de sus vecinas, manifiesta una tendencia a ir hacia adentro que podemos llamar *presión interna.* (La fuerza resultante de todas las atractivas está dirigida hacia adentro y no es nula como en el primer caso.)

Según esto, la presión real, la que registramos con un manómetro, será:

$$P_{real} = P_{ideal} - P_{interna}$$

o lo que es lo mismo:

$$P_{ideal} = P_{real} + P_{interna}$$

Veamos ahora en función de qué magnitudes está la presión interna:

$$P_{interna} = K_1 \begin{pmatrix} \text{núm. de moléc.} \\ \text{en contacto} \\ \text{con la sup.} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{núm. de moléc.} \\ \text{en contacto} \\ \text{con éstas} \end{pmatrix}$$

$$P_{interna} = K_1 (K_2 \rho) (K_3 \rho) = K \rho^2 = a \frac{1}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

en donde todas las K son constantes de proporcionalidad, ρ es la densidad del gas (inversamente proporcional al volumen, V), y *a* es otra constante que engloba a todas las anteriores y es típica de cada gas.

En cuanto al volumen ideal en función del volumen real o espacio total ocupado por el gas será:

$$V_{ideal} = V_{real} - b$$

siendo *b* el llamado *covolumen*, que es proporcional al volumen ocupado sólo por las moléculas y su valor depende de cada gas.

Sustituyendo entonces las expresiones de P_{ideal} y V_{ideal} en la primera ecuación, tendremos, referida a un mol, la ecuación de Van der Waals:

$$(P + \frac{a}{V^2}) (V - b) = RT$$

5-9. Efecto Joule.

Una prueba de la existencia de fuerzas atractivas entre moléculas está en el *efecto Joule*.

Si tenemos dos recipientes aislados térmicamente, uno de ellos conteniendo un gas y el otro vacío (fig. 5-13), al abrir la llave que los pone en comunicación y expandirse el gas, observaremos un descenso de la temperatura.

El efecto Joule puede resumirse diciendo que al expandirse bruscamente un gas, éste se enfría aunque no se verifique trabajo exterior.

¿Por qué se enfría el gas?

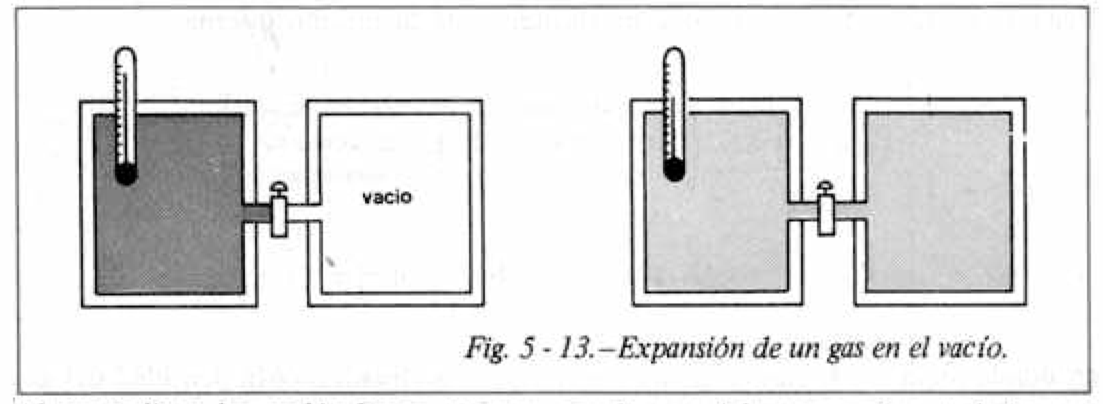


Fig. 5 - 13.–Expansión de un gas en el vacío.

Al expandirse, las moléculas se separan, por lo que debe consumirse trabajo para vencer las fuerzas de cohesión. Este trabajo está realizado a expensas de la energía cinética del gas, con lo que ésta disminuye y, por tanto, la temperatura. Por supuesto que si el gas se comportase como ideal no sufriría tal efecto.

5-10. Licuación de Gases. Temperatura crítica.

Al comprimir isotérmicamente un gas ideal continúa en tal estado por muy grande

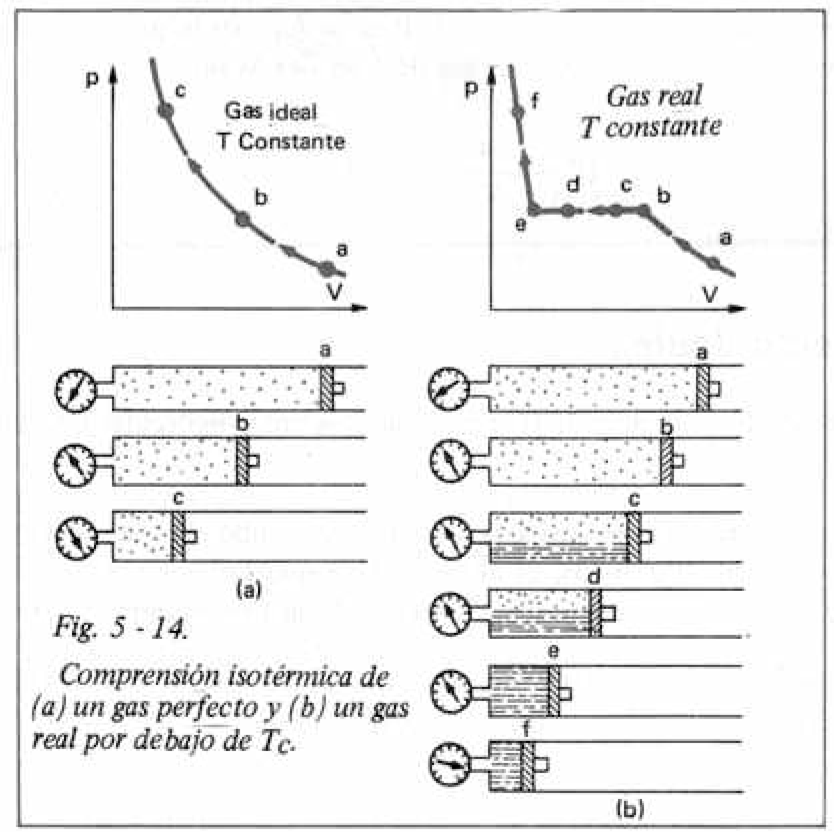


Fig. 5 - 14.

Comprensión isotérmica de (a) un gas perfecto y (b) un gas real por debajo de T_C.

que sea la presión a la que se encuentre sometido. Su volumen disminuye con la presión siguiendo exactamente la ley de Boyle. Pero los gases reales a una temperatura inferior a la llamada *temperatura crítica*, T_c, se licúan al elevar suficientemente la presión.

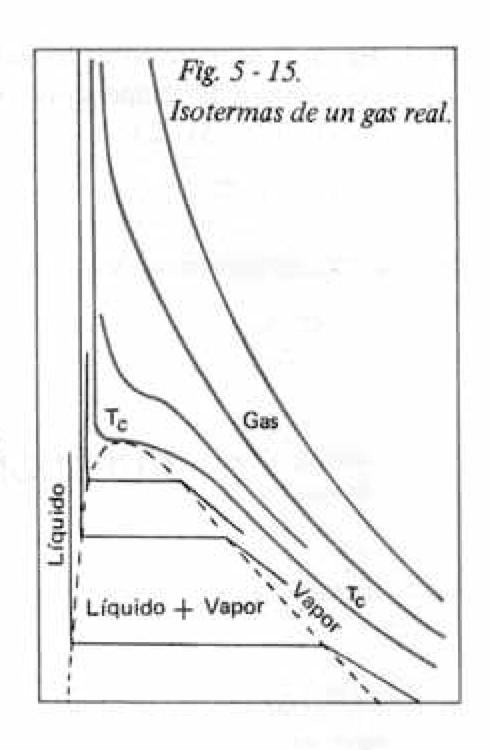


Fig. 5 - 15.
Isotermas de un gas real.

En la fig. 5-14 podemos observar el distinto comportamiento de ambos. Hay que resaltar que el gas real comienza su comportamiento aproximadamente según la ley de Boyle; sin embargo, cuando comienza la licuación, y mientras dura ésta, se mantiene en todo momento la presión constante, aunque desplacemos el émbolo hacia la izquierda (línea paralela al eje de las V). Una vez licuado todo el gas, un leve desplazamiento del émbolo se traduce en un gran aumento de la presión.

Veamos cómo explica la Teoría Cinética la existencia de una temperatura crítica y la licuación de un gas.

En un gas existen fuerzas de separación, debidas a la energía cinética de sus moléculas y fuerzas de atracción moleculares.

gas { fuerzas de separación (por su e_c) [1]
fuerzas de atracción moleculares [2] }

Para que el gas se licúe, estas fuerzas, al menos, han de *igualarse*, lo cual se consigue:

licuación { o disminuyendo [1] (enfriamiento)
o aumentando [2] (compresión) }

[1] puede lograrse hasta donde se quiera;

[2] no puede hacerse sino por debajo de la temperatura crítica, puesto que la energía cinética de las moléculas es tal por encima de ella, que impide la licuación por compresión.

En la fig. 5-15 se representan las isotermas de un gas real y se resalta la isoterma correspondiente a la temperatura crítica, típica de cada gas. (Así, por ejemplo, para el CO_2, $T_c = 31°$ C.)

---

5. CUESTIONES Y PROBLEMAS

5-1. ¿Qué condiciones debe cumplir un gas para que se pueda suponer que sigue un comportamiento ideal?

5-2. ¿Por qué no se puede enfriar un gas por debajo de —273° C? ¿Qué ocurriría con su presión y su volumen?

5-3. ¿Cuál es el significado físico de la presión de un gas?

5-4. Si en un recinto de gran capacidad se encierra 1 gr. de hidrógeno y 200 grs. de oxígeno, ¿cuál de ambos gases ocupará un volumen mayor? Razonar la respuesta.

5-5. ¿Cuál es la relación existente entre la presión parcial de un gas en una mezcla y la presión total?

5-6. ¿Existen interacciones entre las moléculas de un gas considerado como ideal? Si fuera así, ¿qué consecuencias se podrían deducir?

5-7. Comparar la velocidad media de las moléculas de flúor con las de hexafloruro de uranio, cuando ambas se encuentran en el mismo recipiente.

5-8. Un recipiente cerrado de 50 l. contiene igual número de moléculas de nitrógeno e hidrógeno. La presión es de 760 mm. Razonar por qué cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:

a) La velocidad media de las moléculas de hidrógeno es superior a las de nitrógeno.
b) Si se eliminase el nitrógeno, la presión bajaría a 190 mm.
c) Están presentes igual número de moles de cada uno de los gases.

5-9. Tenemos dos depósitos cerrados del mismo volumen, uno de ellos con hidrógeno y el otro con anhídrido carbónico, ambos a la presión y temperatura ambiente.

a) Comparar el número de moléculas de los dos gases.

b) Si se eleva ahora la temperatura del primer depósito, ¿cuál será ahora el resultado de la comparación en cuanto a: 1) presión; 2) número de moles; 3) energía cinética media de las moléculas?

5-10. Una masa de un gas a 13° C ocupa un volumen de 237 cm^3. El gas se calienta a presión constante hasta ocupar un volumen de 265 cm^3. ¿Cuál es la temperatura final del gas?

5-11. 300 cc. de oxígeno a 25° C y 1 atm. se comprimen hasta que su presión es de 1,5 atm. a la misma temperatura. Determinar el volumen que ocupará el gas en estas condiciones.

5-12. Calcular la presión a la cual una masa de gas que ocupa un volumen de 100 cc. a la presión de 760 mm., ocupará un volumen de 70 cc.

5-13. Una masa de un gas a 10° C ejerce una presión de 740 mm. Calcular la presión que tendrá el gas a 30° C si el volumen permanece constante.

5-14. Calcular la densidad, en gramos por litro, del gas amoniaco a 25° C y 3 atm. de presión.

5-15. Calcular la masa de aire (tómese como P_m global 29) a 24° C y 1 atm. en una habitación de dimensiones 5 × 4 × 2 m.

5-16. Una mezcla gaseosa de bióxido de carbono y monóxido de carbono contiene 25 % moles del primero de ellos. Si la presión total del recipiente es de 10 atm., ¿cuál es la presión parcial de cada uno de los dos gases?

5-17. Una vasija abierta, cuya temperatura es de 10° C, se calienta a presión constante hasta 400° C. ¿Qué fracción en peso de aire inicialmente contenido en la vasija es expulsado?

5-18. 1 litro de nitrógeno y argón, procedentes de la atmósfera en condiciones normales, pesa 1,3 gr. Calcular la cantidad de argón que contiene.

5-19. 50 cc. de una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y metano se hacen estallar después de agregar 58 cc. de oxígeno. Después de la combustión quedan 50 cc. de la mezcla, cuyo 70 % es dióxido de carbono y el 30 % oxígeno. Hallar la composición de la mezcla inicial.

5-20. 3 grs. de un gas a 28° C y 1.000 mm. de presión ocupan un volumen de 3,3 l. Con estos datos, determinar el peso molecular del gas.

5-21. Sabiendo que la densidad de un cierto gas a 30° C y 310 mm. de presión es de 1,02 gr./l., calcular el peso molecular de dicho gas.

5-22. ¿Qué presión ejercerá 2,5 grs. de nitrógeno gaseoso en un recipiente de 3,0 l. a —80° C?

LECTURA 5 COMO SE CONSTRUYE LA CIENCIA

Cualquier conocimiento empírico se basa en observaciones, pero éstas pueden hacerse de dos modos diferentes. Manteniéndose el observador *pasivamente* (p. ej., al mirar las estrellas) o bien de modo *experimental;* es decir, asumiendo un papel activo, que consiste en crear las situaciones en lugar de esperar a que la naturaleza nos las ofrezca (p. ej., una reacción química en un laboratorio).

Las observaciones hechas pueden revelar ciertas repeticiones o *regularidades.* El día sigue siempre a la noche, los objetos caen cuando los soltamos, al calentar una barra metálica se dilata, etc. Las leyes de la ciencia son enunciados que expresan estas regularidades de la manera más exacta posible.

Toda ley tiene carácter *general,* pero, por supuesto, tiene su origen en enunciados singulares. ¿Cómo llegamos a tales leyes? Por *inducción.* Si hemos comprobado en diez experiencias diferentes que una barra de cobre se dilata al calentarla, afirmaremos que siempre que el cobre se caliente se dilatará. La Lógica nos dice que la deducción nos lleva a la certeza, mientras que la inducción a la *probabilidad,* de aquí el desarrollo que modernamente ha tomado la lógica inductiva que, entre otras cosas, nos enseña a calcular el valor de esa probabilidad. Hasta las leyes mejor fundadas de la ciencia deben basarse en solo un número finito de observaciones.

La forma más simple de una ley es su forma *cualitativa.* Es la que captamos en la primera etapa de la observación de una serie de fenómenos. «Al ejercer una presión sobre un gas, éste disminuye su volumen y viceversa.» El fenómeno mismo no contiene nada numérico. *Somos nosotros quienes asignamos números a la naturaleza.* Los fenómenos sólo presentan cualidades que nosotros observamos. En las Ciencias físico-químicas, naturalmente, se trata de obtener leyes *cuantitativas.* «Para una misma masa de gas, sin variar la temperatura, el producto de su presión por su volumen permanece constante cualesquiera que sean éstos, $PV = K$".

¿Para qué sirven las leyes? La respuesta es doble: se utilizan para *explicar hechos ya conocidos y para predecir hechos aún desconocidos*. Las leyes cuantitativas son mucho más poderosas que las cualitativas precisamente por esto, ya que explican con mayor perfección los hechos conocidos y predicen más exactamente los desconocidos.

¿Qué analogías presentan con las leyes de la Lógica? Las leyes de la Lógica y también las de la Matemática pura son universales como aquellas sobre las que se basa la explicación científica, pero no nos dicen nada acerca del mundo. Las leyes empíricas no poseen la certeza de las leyes lógicas y matemáticas, mas para dar la explicación de un suceso debemos utilizar aquéllas y no éstas.

Existen dos tipos de leyes: las *empíricas* y las *teóricas*. La diferencia entre ambas estriba en que las leyes empíricas contienen términos directamente observables por los sentidos o medibles mediante técnicas relativamente simples (por ejemplo, el volumen que ocupa un gas), en cambio los términos implicados en las leyes teóricas son inobservables (por ejemplo, las moléculas).

Un conjunto de leyes empíricas puede *reunirse* convenientemente en el seno de una ley teórica o teoría. Estas, por supuesto, son *más generales*, pero no se puede llegar a ellas simplemente generalizando un poco más las leyes empíricas.

Una teoría surge de otra manera. No se la enuncia como una generalización de hechos, sino como una *hipótesis* (por ejemplo, las moléculas de un gas se encuentran en incesante movimiento, etc.), luego que se la pone *a prueba* viendo si de ella pueden derivarse las leyes empíricas primitivas e incluso puede permitir la derivación de nuevas leyes empíricas, las cuales a su vez son sometidas a prueba mediante la observación de hechos. Toda teoría con trascendencia en la Física o en la Química ha sido una teoría de la que han podido derivarse nuevas leyes empíricas.

Hemos encontrado en la presente lección un bonito ejemplo de lo anteriormente dicho. Hemos visto cómo a partir de unas cuantas leyes referentes a gases, aunque independientes entre sí (leyes de Boyle, Gay-Lussac, Dalton, etc.), surge la Teoría Cinética que las acoge a todas en su seno y las explica. También tuvimos ocasión de considerar otro ejemplo del mismo tipo en el tema 1, cuando estudiamos cómo se establecía la Teoría Atómica de Dalton a partir de las leyes de las combinaciones químicas.



LIQUIDOS

6-1. Características de los líquidos.

Las tres características principales de los líquidos son: *1)* poca compresibilidad, *2)* volumen constante, *3)* capacidad de flujo.

La Teoría Cinético-molecular las interpreta de la siguiente manera:

1) Es debido a que las moléculas se encuentran muy unidas. Por ejemplo, 1 gr. de vapor de agua (100° C, 1 atm.) ocupa un volumen V = 1.680 cc., en cambio, líquido a temperatura ambiente V = 1,04 cc., es decir, que la densidad se ha hecho unas 1.600 veces mayor.

2) Señala que las fuerzas de atracción intermoleculares son elevadas y superiores a las de separación resultantes de la energía cinética de las moléculas.

3) Es indicativo de que las fuerzas de atracción no son tan elevadas y permiten con holgura movimientos de oscilación y traslación de las moléculas.

Según lo anterior podríamos considerar a los líquidos como gases «muy reales», ya que el volumen de las moléculas ocupa casi todo el volumen total y las fuerzas atractivas son bastante considerables.

6-2. Tensión superficial.

Gran cantidad de fenómenos (laminitas metálicas que flotan sobre la superficie líquida, insectos que caminan sobre el agua, etc.) nos prueban que la superficie libre de los líquidos se comporta como una membrana elástica. Esta propiedad recibe el nombre de *tensión superficial* del líquido.

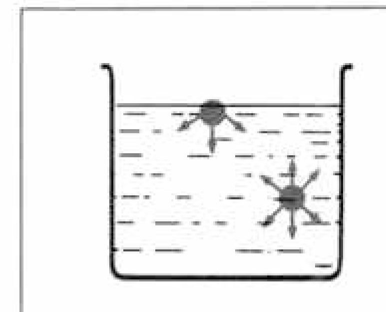


Fig. 6 - 1.–La tensión superficial en los líquidos.

Está causada por las fuerzas atractivas intermoleculares. La suma de las fuerzas que

actúan sobre las moléculas de la superficie dan una resultante dirigida hacia adentro (fig. 6-1), que tiende a reducir a un mínimo la superficie del líquido.

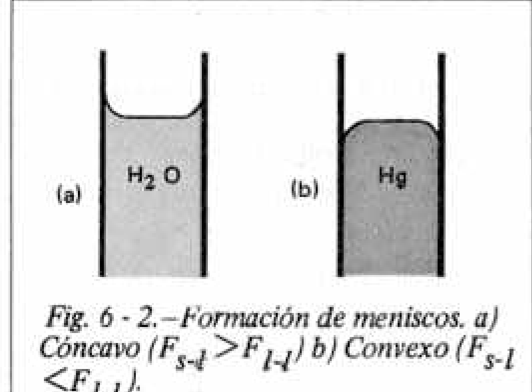


Fig. 6 - 2.–Formación de meniscos. a) Cóncavo ($F_{s\text{-}l} > F_{l\text{-}l}$) b) Convexo ($F_{s\text{-}l} < F_{l\text{-}l}$).

El que las gotas sean esféricas es debido a este fenómeno. Asimismo se explica la formación de *meniscos* en función de las fuerzas atractivas sólido-líquido (F_{s-l}) y líquido-líquido (F_{l-l}) (fig. 6-2).

6-3. Viscosidad.

Una de las propiedades de los líquidos es su capacidad de fluir, pero las fuerzas atractivas se oponen a ello. Originan una resistencia interna que dificulta el movimiento relativo de unas moléculas respecto a otras.

Esta resistencia interna es la *viscosidad* del líquido.

Un líquido poco viscoso (éter) será indicativo de que sus fuerzas intermoleculares son pequeñas. En cambio, si es muy viscoso (glicerina), sus fuerzas intermoleculares serán considerables.

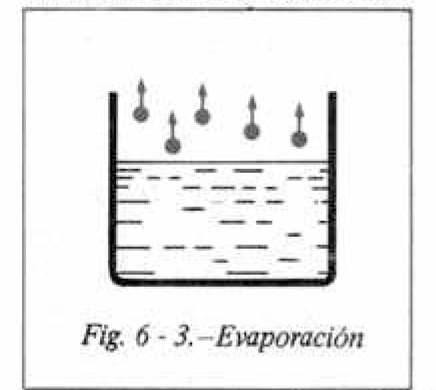


Fig. 6 - 3.–Evaporación

Por otra parte, al elevar la temperatura, como consecuencia de la agitación térmica de las moléculas, disminuye la viscosidad [1].

6-4. Evaporación.

Si se deja un líquido en recipiente abierto, al cabo de un cierto tiempo desaparece completamente por pasar al estado de vapor (fig. 6-3). Este fenómeno es la *evaporación*, otra propiedad característica del estado líquido.

[1] Cuando la viscosidad es tan elevada que no se observa flujo se dice que el cuerpo es vítreo (por ejemplo, el vidrio). Al elevar la temperatura la viscosidad disminuye y aparecen las propiedades típicas del estado líquido. La diferencia con un sólido es que sus partículas no están ordenadas geométricamente, con lo cual no tiene P.F. definido, sino una zona de reblandecimiento.

Vamos a explicar por la Teoría Cinética dos hechos experimentales relacionados con la evaporación: *1)* al aumentar la temperatura aumenta la evaporación, *2)* al evaporarse un líquido, éste se enfría.

Para que una molécula escape del líquido necesita tener la suficiente energía cinética para vencer las fuerzas atractivas de las demás. Esta energía cinética, claro está, dependerá de las fuerzas intermoleculares de cada líquido, en consecuencia, el éter, por ejemplo, se evaporará más fácilmente que la glicerina, etc.

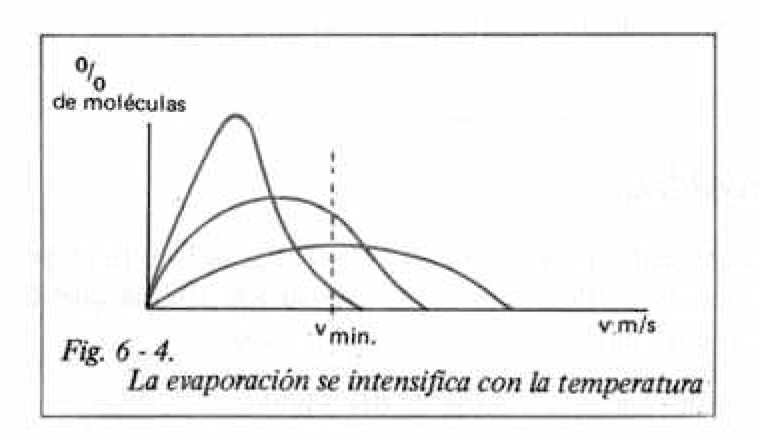


Fig. 6 - 4.
La evaporación se intensifica con la temperatura

En la fig. 6-4 se marca la velocidad mínima que ha de poseer una molécula para alcanzar una energía cinética que le permita evaporarse y las distribuciones de velocidades a tres temperaturas diferentes. Se observa que al aumentar ésta se eleva el porcentaje de moléculas que sobrepasan la velocidad mínima, con lo que se explica *1)*.

Como por otra parte las moléculas que se evaporan son las de mayor energía cinética, la energía cinética media *disminuye* y, por tanto, el líquido se enfría. Para que prosiga la evaporación el líquido absorbe calor del medio que le rodea (de ahí que se nos enfríe la palma de la mano al evaporarse algo de éter que en ella habíamos recogido). Así, por ejemplo, el *calor de vaporización* del agua es de 9,72 Kcal/mol [2]. En el proceso inverso, la condensación, ocurre lo contrario: por cada mol de agua condensada se desprenden 9,72 Kcal.

---

[2] O en otras unidades: 540 Kcal/Kg.

6-5. Equilibrio líquido-vapor: presión de vapor.

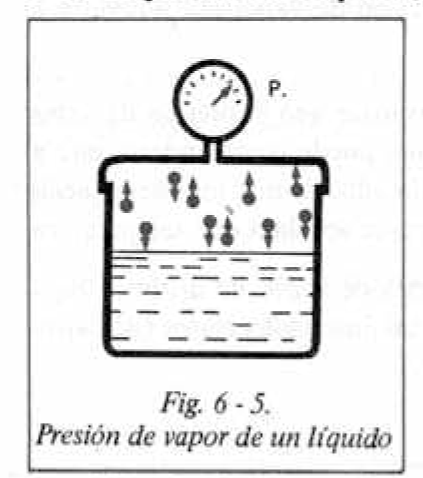


Fig. 6 - 5.
Presión de vapor de un líquido

Si el recipiente anterior se cierra herméticamente (fig. 6-5) comprobaremos en las lecturas del manómetro que, a medida que transcurre el tiempo, la presión va aumentando desde la presión ambiente inicial, hasta que llega un momento que se estabiliza.

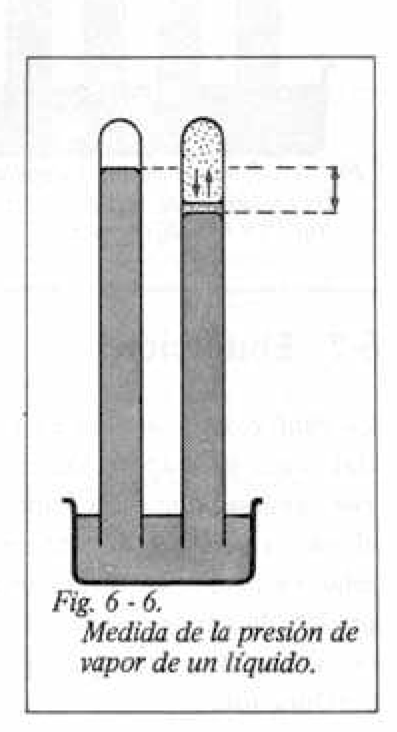
¿Por qué ocurre esto?

Con el recipiente cerrado las moléculas que se evaporan no pueden difundirse por la atmósfera. Quedan encerradas en la parte no ocupada por el líquido, lo que produce una elevación progresiva de la presión. Pero también el fenómeno inverso, el de la condensación de las moléculas en fase de vapor sobre la superficie del líquido, comienza a incrementarse al aumentar la concentración de moléculas del vapor. Llega entonces un momento en que el número de moléculas por unidad de tiempo que deja el líquido es igual al número de moléculas que se condensan. Hemos llegado al *punto de equilibrio.* Se trata, pues, de un equilibrio *dinámico* en el que los dos procesos opuestos se producen *a igual velocidad.* Es cuando la presión se estabiliza.

El aumento de presión registrado hasta la estabilización, que es el debido al vapor en equilibrio con su líquido, se llama *presión de vapor* del líquido a la temperatura en que se hizo el experimento.

6-6. Medida de la presión de vapor.

La presión de vapor de un líquido puede hacerse utilizando un tubo barométrico y añadiendo por su base, mediante un cuentagotas, el líquido objeto de estudio (fig. 6-6). Las primeras gotas al llegar a la cámara de vacío se evaporarán instantáneamente, con lo que el nivel del mercurio descenderá. En el instante en que una gota no se evapore, sino que permanezca sobrenadando el mer-


Fig. 6 - 6.
Medida de la presión de vapor de un líquido.

curio, tendremos el equilibrio entre el líquido y su vapor. Lo que ha bajado hasta este momento el mercurio en el tubo medirá la presión de vapor del líquido a la temperatura ambiente.

Aunque más adelante se tratará de ello, conviene avanzar que la presión de vapor de un líquido *depende de la temperatura*. Fácilmente puede comprenderse que al aumentar ésta, aumentará la presión de vapor del líquido. Es una indeterminación decir que un líquido posee tal presión de vapor si no se señala a qué temperatura.

Por otra parte, a la misma temperatura, las presiones de vapor de distintos líquidos son *diferentes* (fig. 6-7). Dependen de las fuerzas intermoleculares (por ejemplo, en el éter alcanzará un valor bastante elevado).

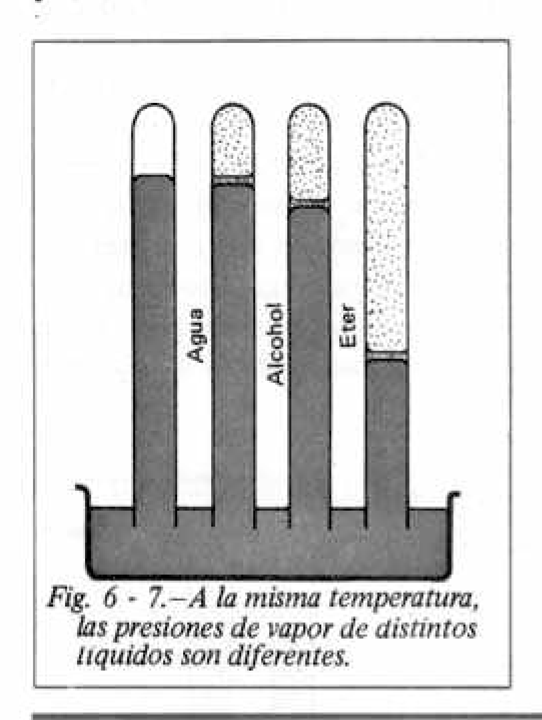


Fig. 6 - 7.–A la misma temperatura, las presiones de vapor de distintos líquidos son diferentes.

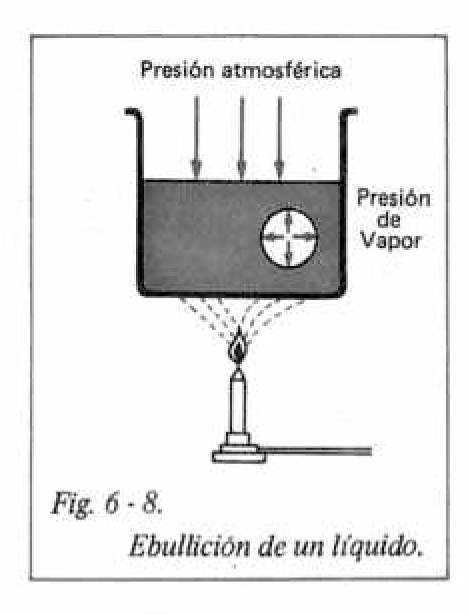


Fig. 6 - 8. Ebullición de un líquido.

6-7. Ebullición.

La *ebullición* se realiza en toda la masa del líquido, no es un fenómeno superficial como la evaporación. Se forman burbujas de vapor en el seno del líquido. Por supuesto que estas burbujas no se formarían si su presión interior no igualase al menos a la presión exterior. ¿Cuál es la presión interior de una burbuja? Al estar en equilibrio con el líquido que la rodea, su presión interior es igual a la presión de vapor a la temperatura del líquido (fig. 6-8). De este modo se entiende también que, a diferencia de la evaporación, la ebullición se verifica a una temperatura *fija*.

En resumen, un líquido hierve a una temperatura tal que su presión de vapor *iguala a la presión exterior.*

Pero entonces, un líquido tiene una infinidad de temperaturas de ebullición, ya que ésta depende de la presión que el exterior registre.

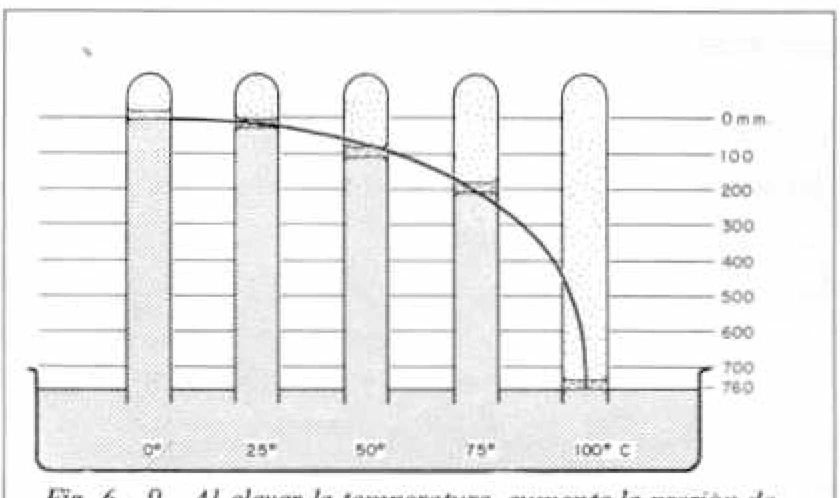


Fig. 6 - 9.–Al elevar la temperatura, aumenta la presión de vapor y se hace igual a 760 mm. en el punto de ebullición.

Se define, pues, el *punto de ebullición* de un líquido como la temperatura a la cual su presión de vapor se hace igual a 1 atm. (fig. 6-9).

6. CUESTIONES

6-1. Explicar qué tipos de fuerzas han de romperse para hervir el fluoruro de hidrógeno.

6-2. Explicar por la Teoría Cinética (considerando las velocidades moleculares) por qué la temperatura de un líquido disminuye al estar evaporándose.

6-3. Cómo se explica, según la Teoría Cinética-molecular, la menor compresibilidad de los líquidos con respecto a los gases.

6-4. La presión de vapor de un líquido, ¿aumenta o disminuye con la temperatura? ¿Por qué?

6-5. ¿Un aumento de volumen en un líquido lleva consigo una variación de su presión de vapor?

6-6. Un líquido posee una elevada viscosidad. ¿Qué se deduce de esto en cuanto a la intensidad de las fuerzas intermoleculares?

6-7. A la presión atmosférica normal, ¿por qué un líquido puede pasar al estado de vapor a una temperatura inferior a la de su punto de ebullición?



SOLIDOS

7-1. Características de los sólidos.

Dos son las características principales de los sólidos: 1) forma propia, 2) resistencia a la deformación.

Podría suponerse que las moléculas en los sólidos están mucho más unidas que en los líquidos, pero esto no es cierto porque sus densidades son del mismo orden (fig. 7-1). En ambos estados están en contacto entre sí.

Se explica porque las moléculas de los sólidos no poseen movimiento de traslación, sino que se encuentran vibrando alrededor de posiciones fijas, distribuidas ordenadamente en las tres direcciones del espacio, con lo que se origina una estructura geométrica llamada *estructura cristalina.*

7-2. Propiedades térmicas de los sólidos.

a) *Fusión.*

Cuando un sólido se calienta aumenta el movimiento de vibración de sus moléculas, hasta que a una cierta temperatura es tal que se apartan de sus posiciones fijas (fig. 7-1). El sólido funde, es decir, pasa a líquido.

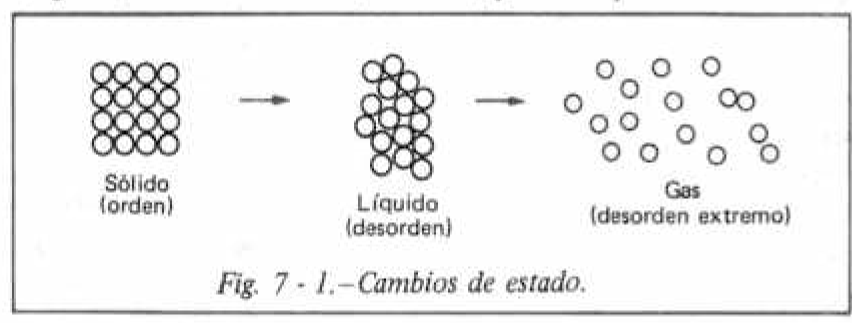


Fig. 7 - 1.–Cambios de estado.

La temperatura de fusión depende de la presión exterior, pero no tan acentuadamente como en el caso de la ebullición, dada la pequeña variación de volumen.

Como al fundirse se produce un aumento de volumen [1], una presión elevada dificultará la fusión, es decir, al aumentar la presión aumentará la temperatura de fusión. El punto de fusión se define como la temperatura a la que funde un sólido cuando la presión exterior es 1 atm. justamente.

El paso de sólido a líquido también requiere calor. Así, el *calor de fusión* del agua es de 1,4 Kcal/mol. En la solidificación, que es el paso inverso, cada mol de agua liberará la misma cantidad de calor antes tomada: 1,4 Kcal.

b) *Presión de vapor.*

Las moléculas de un cristal que posean grandes energías pueden pasar directamente a la fase de vapor venciendo las fuerzas cristalinas. El sólido se *sublima.*

Si se hace en recipiente cerrado obtendremos al cabo de un cierto tiempo un equilibrio entre el sólido y su vapor de las mismas características que encontramos en la evaporación. Puede hablarse también de la presión de vapor de un sólido.

A temperaturas ordinarias en la mayoría de ellos es prácticamente nula. En otros, no; como, por ejemplo, yodo, alcanfor, perfumes sólidos, etc.

7-3. Diagrama de equilibrio de los tres estados. Punto triple.

Anteriormente hemos tratado del equilibrio líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor. Vamos a estudiarlos, reunidos aquí, para una determinada sustancia.

En la fig. 7-2 se muestran las curvas de las presiones de vapor de las fases sólidas y líquidas en función de la temperatura. Es también llamado *diagrama de fases.*

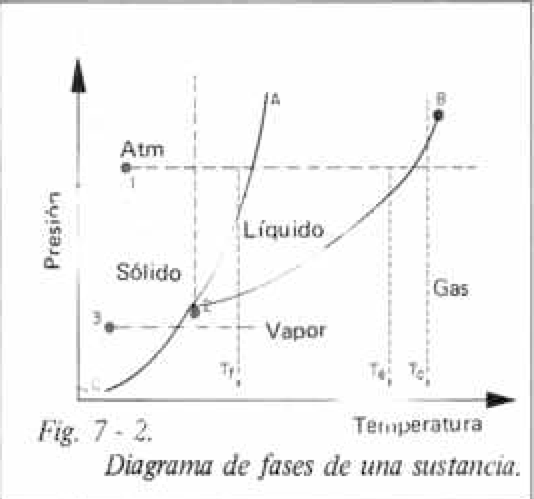


Fig. 7 - 2. Diagrama de fases de una sustancia.

[1] Prácticamente la única excepción a esto ocurre en el caso del agua. Sucede exactamente lo contrario.

Cada punto de la rama OA representa las condiciones de equilibrio sólido-líquido. Los de la rama OB, líquido-vapor, y los de la OC, sólido-vapor. Las tres ramas delimitan, pues, las zonas de existencia de las tres fases.

En las condiciones de cada punto de cualquiera de las ramas coexisten dos fases, pero el punto O donde concurren, llamado *punto triple*, da las condiciones de *equilibrio simultáneo entre las tres fases*. En él el sólido y el líquido poseen la misma presión de vapor. Cada sustancia tiene un punto triple característico [2].

La curva de equilibrio líquido-vapor termina en el punto B, que corresponde a la temperatura crítica, T_c. La presión de vapor a tal temperatura se denomina *presión crítica*, P_c [*]. Más allá de T_c la fase líquida desaparece, la sustancia es un gas que no podrá licuarse por compresión [3].

Consideremos, a fin de comprender mejor el diagrama, varios ejemplos:

1) Supongamos que la sustancia se encuentra en las condiciones [4] del punto 1 ($P = 1$ atm., $T = T_1$) y comenzamos a calentar en recipiente abierto (o sea $P = cte = 1$ atm.). Cuando lleguemos a la rama OA comenzará la fusión y el punto de contacto corresponderá al punto de fusión, T_F. Una vez todo fundido, al proseguir la calefacción se tocará a la rama OB en un punto que marcará el punto de ebullición T_E. A partir de ahí la sustancia pasará a vapor y luego a gas.

2) Si partimos ahora de las condiciones del punto 2 y aumentamos la presión a temperatura constante, puede comprenderse fácilmente que el vapor se licuará (al llegar a la rama OB) y posteriormente se solidificará (cuando toque a OA). Esto nos demuestra que los cambios de estado no ya pueden hacerse variando sólo la temperatura (a $P = cte$ como 1), sino también cambiando la presión (a $T = cte$), o bien, claro está, ambos.

3) Si nos encontramos en las condiciones del punto 3 y calentamos a presión constante el sólido sublimará (al tocar la rama OC).

En condiciones ordinarias existen cuerpos que al calentarlos se subliman. La

---

[2] Así el del agua corresponde a una presión de 4,6 mm. y una temperatura de 0,007° C. En estas circunstancias el hielo estará fundiéndose y el agua de fusión evaporándose al mismo tiempo.

[*] Para el agua $T_c = 374°$ C. La presión del vapor de agua a esta temperatura $P_c = 218$ atm.

[3] Precisamente T_c nos permite establecer la diferencia entre una sustancia en estado de vapor (cuando se encuentra por debajo de T_c) o de gas (por encima).

[4] ¿Por qué está en fase sólida? Porque a tal temperatura, T_1, la presión del vapor del sólido es mucho menor que la exterior (1 atm.); es decir, que a la presión y temperatura del punto 1, el vapor cristaliza más rápidamente que sublima el sólido.

razón de este comportamiento es simplemente que la presión correspondiente al punto triple es superior a la atmosférica (fig. 7-3).

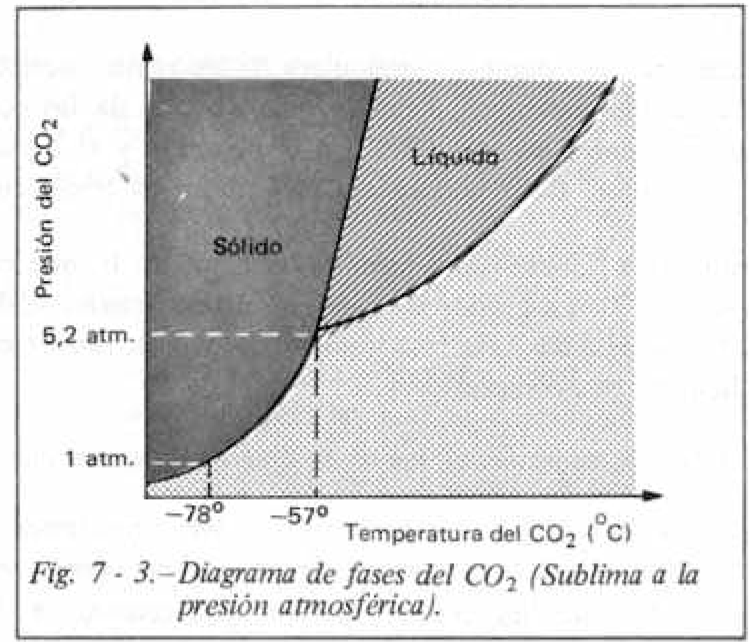
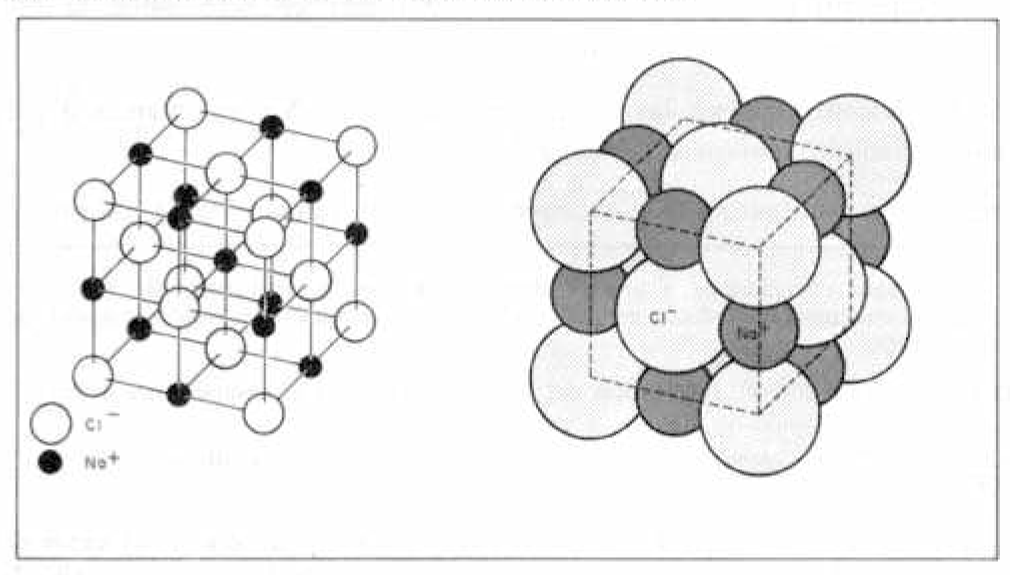


Fig. 7 - 3.–Diagrama de fases del CO_2 (Sublima a la presión atmosférica).

¿Cómo lograrán fundirse? Esto se hará con sólo calentar a una presión superior a la de su punto triple.

7-4. Retículos cristalinos. Energía reticular.

Las partículas de los líquidos se distribuyen desordenadamente; en cambio, en los sólidos se encuentran dispuestas según un orden geométrico, que se repite a través de todo él. De ahí la existencia de *cristales.*



Esta disposición en el espacio recibe el nombre de *red o retículo cristalino*. El retículo está extendido por todo el cristal, pero a fin de simplificar su estudio puede considerarse sólo una parte representativa, que se llama *célula unidad* (fig. 7-4). Al repetirse la célula unidad en las tres direcciones espaciales se reproduce la red cristalina.

Cada sustancia en estado sólido posee una célula unidad de forma y dimensiones características. Esto se traduce en la forma que presentan los cristales de la sustancia [5] (por ejemplo, el NaCl cristaliza en cubos).

> La determinación de la estructura cristalina de una sustancia se hace mediante la técnica de *difracción por rayos X* (fig. 7-5). Un *diagrama de difracción* se produce cuando la radiación se encuentra con una estructura periódica entre cuyos elementos exista una distancia de aproximadamente su longitud de onda. La distancia entre las partículas de un cristal es aproximadamente 1 Å, por tanto, se producirán diagramas de difracción con rayos X, lo que nos permitirá conocer las posiciones de las partículas en éste.

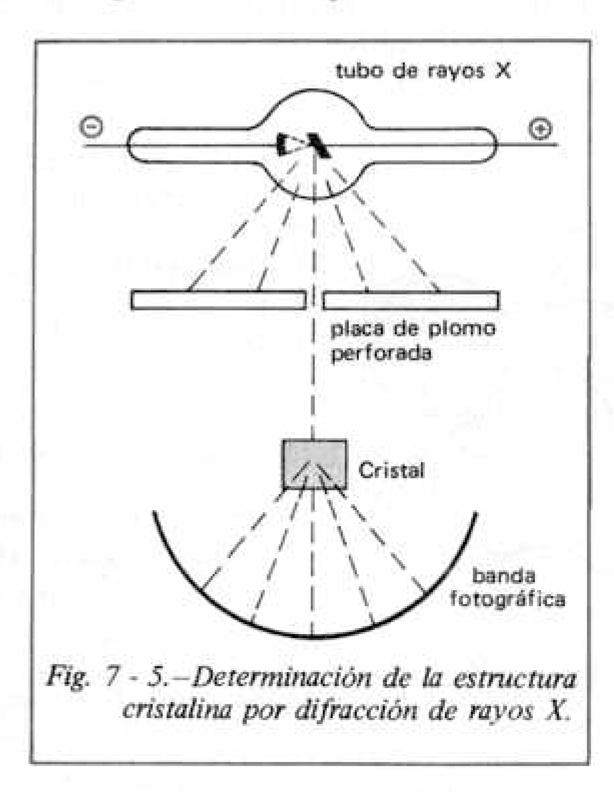


Fig. 7 - 5.—Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

[5] A veces una misma sustancia puede cristalizar en formas diferentes. El fenómeno se denomina polimorfismo. Un ejemplo típico es el $CaCO_3$, que podemos encontrarlo en cristales hexagonales (calcita) o rómbicos (aragonito).

Por otra parte, se llama *índice de coordinación*, I_c, en un cristal al número de partículas que rodea a cada una de ellas. Si el índice es elevado, se dice que la red es de *empaquetamiento compacto* (fig. 7-13, en donde $I_c = 12$).

Se define como *energía reticular* de una sustancia la energía necesaria para separar totalmente las partículas de un mol de la misma en estado cristalino.

Cuanto mayor sea la energía reticular, más estable será el cristal. Los puntos de fusión y ebullición están íntimamente relacionados con ella. La fusión supone que las partículas, ordenadas en el cristal, se separen unas de otras. Entonces, a mayor energía reticular, mayor punto de fusión.

7-5. Tipos de estructura del estado sólido.

Los sólidos se clasifican por la naturaleza de las partículas que ocupan los vértices de la red en cuatro tipos: a) *moleculares*, b) *atómicos*, c) *iónicos*, d) *metálicos*. Hay que hacer notar que este esquema de clasificación es modélico, es decir, que habrá sustancias que se aproximen a uno de los cuatro tipos, pero sin encajar totalmente en él.

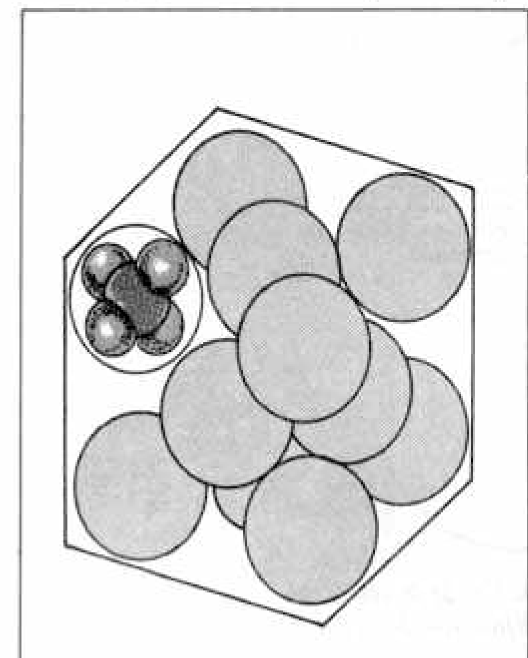


Fig. 7 - 6.–Red molecular del metano. Se muestra en detalle una de las moléculas, CH_4, que componen dicha red.

A) SOLIDOS MOLECULARES

La estructura de este tipo de sólidos consiste en *moléculas* en contacto unas con otras y distribuidas en los vértices de la red paralelepipédica (fig. 7-6).

Pertenecen a este grupo sustancias covalentes apolares (He, H_2, Cl_2, CCl_4, etcétera) y polares (HBr, H_2O, NH_3, etcétera) (fig. 7-7).

Se puede comprender fácilmente que las moléculas polares se mantengan unidas en la red por las fuerzas electrostáticas de los dipolos de sus moléculas, pero ¿qué tipo de fuerzas mantiene atraídas a las moléculas apolares?

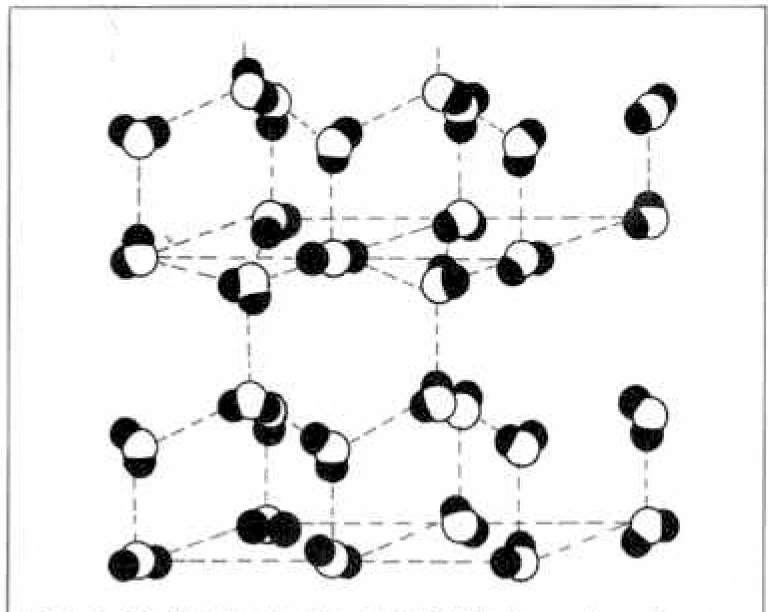


Fig. 7 - 7.–Red molecular del H_2O. Obsérvese los enlaces por puentes de hidrógeno entre sus moléculas.

Son las llamadas *fuerzas de Van der Waals*. Supongamos para mayor simplicidad la molécula monoatómica de helio (fig. 7-8), que por un instante, debido al movimiento electrónico, adopta una distribución eléctrica asimétrica. Esto induce otra deformación en el átomo u átomos vecinos. La situación dura un tiempo brevísimo. Las fuerzas de Van der Waals son, pues, de tipo electrostático, debido a la formación de *dipolos instantáneos*.

En las moléculas polares la acción de los *dipolos permanentes* se ve incrementada por la de los dipolos instantáneos de Van der Waals. Y, además, estas últimas son

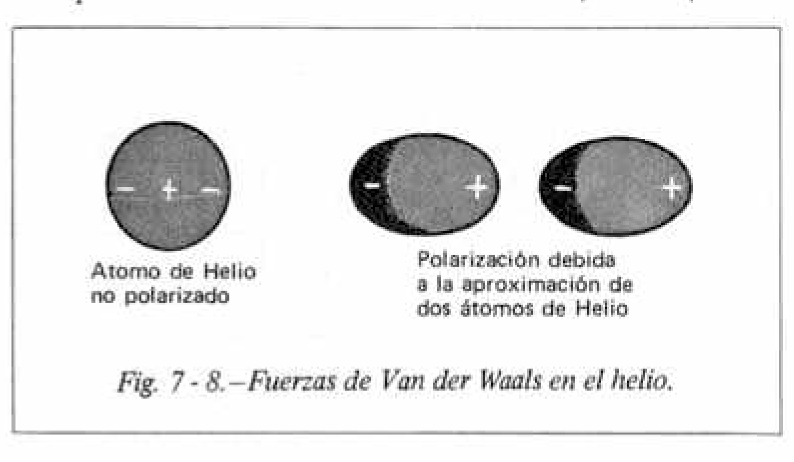


Fig. 7 - 8.–Fuerzas de Van der Waals en el helio.

normalmente las más importantes. Así, por ejemplo, el 85 por 100 de las fuerzas de atracción entre las moléculas de HCl corresponde a las fuerzas de Van der Waals, y las fuerzas dipolares contribuyen sólo con un 15 por 100 *.

Podemos destacar dos cualidades de las fuerzas de Van der Waals:

1) *Son fuerzas muy débiles.* En efecto, si queremos separar las moléculas que componen la red cristalina del cloro sólido necesitaremos 5 Kcal/mol, mientras que para separar intramolecularmente la molécula en sus átomos (romper el enlace covalente) se requieren 58 Kcal/mol:

$$Cl_2 \leftrightarrow Cl_2 \qquad 5\ \text{Kcal/mol}$$

$$Cl_2 \rightarrow 2\ Cl \qquad 58\ \text{Kcal/mol}$$

En términos relativos y aproximados, si asignamos el valor 1 a la fortaleza del enlace por fuerza de Van der Waals tendremos:

Van der Waals	1
Puente de hidrógeno	10
Covalente	100

2) Estas fuerzas *aumentan con el volumen molecular*, ya que en tales condiciones se deforma más fácilmente la molécula (tabla 7-1).

TABLA 7-1.—PUNTOS DE FUSION Y EBULLICION DE LOS HALOGENOS

	PF (°C)	*PE (°C)*	*Estado en condiciones ordinarias*
F_2	−223	−188	gas
Cl_2	−102,4	−34	gas
Br_2	−7,3	58,8	líquido
I_2	113,7	184,5	sólido

* Si interviene el enlace por puente de hidrógeno las fuerzas de Van der Waals juegan un papel menor. Por ejemplo, en el caso del H_2O sólo contribuyen con un 20 por 100 de las fuerzas intermoleculares totales.

Propiedades de los sólidos moleculares.

Como las fuerzas entre moléculas son débiles, una cierta agitación térmica es suficiente para separarlas. Por tanto, los puntos de fusión y ebullición son bajos. En condiciones ordinarias la mayoría de estas sustancias son gaseosas.

Por la misma causa, poseen deficientes propiedades mecánicas. Son blandos.

Los apolares son muy poco solubles en agua y disolventes polares, puesto que las moléculas de agua se atraen entre sí y no lo hacen con las del sólido, y, en cambio, son más solubles en disolventes apolares (CCl_4, éter, benceno, etc.). Los polares son ya más solubles en agua (fig. 8-2-b).

B) SOLIDOS ATOMICOS [6].

¿Por qué el CO_2 y SiO_2 dióxidos de elementos de una misma familia tienen propiedades físicas tan diferentes? (El CO_2 es gas, mientras que el SiO_2 es un sólido de gran dureza.)

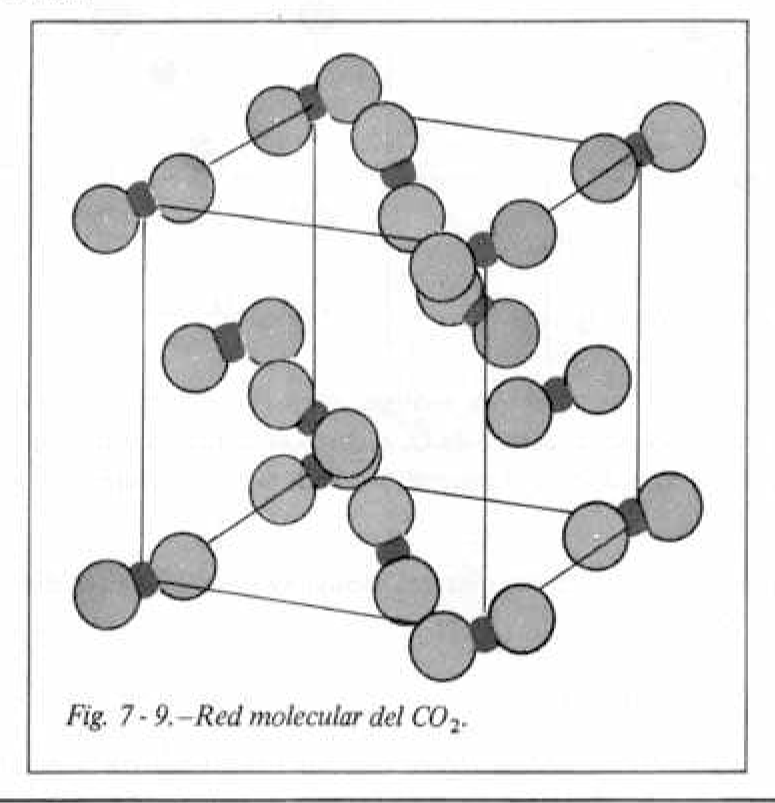


Fig. 7 - 9.–Red molecular del CO_2.

[6] También llamados covalentes.

La razón de ello es la diferente estructura de uno y otro. El CO_2 posee estructura de sólido molecular (fig. 7-9). El SiO_2 presenta estructura de sólido atómico (figura 7-10).

El Si se dispone de forma tetraédrica rodeado de cuatro O. *No hay moléculas individuales.* El cristal es una gigantesca macromolécula. Todos los átomos que lo constituyen están unidos entre sí por enlaces covalentes. La fórmula SiO_2 representa entonces la *proporción* de átomos de Si y O.

Propiedades de los sólidos atómicos.

Se comprende perfectamente en función de su estructura que posean puntos de fusión altísimos, gran dureza, sean insolubles en todos los disolventes, etc., ya que romper enlaces covalentes requiere una gran cantidad de energía.

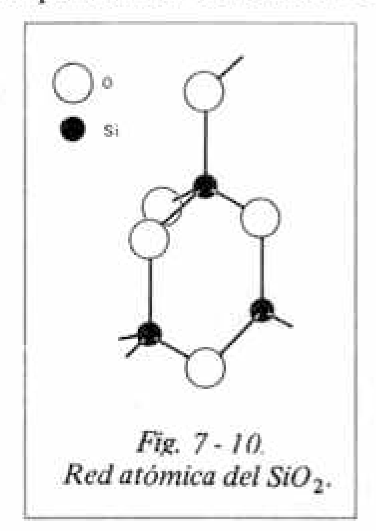


Fig. 7 - 10.
Red atómica del SiO_2.

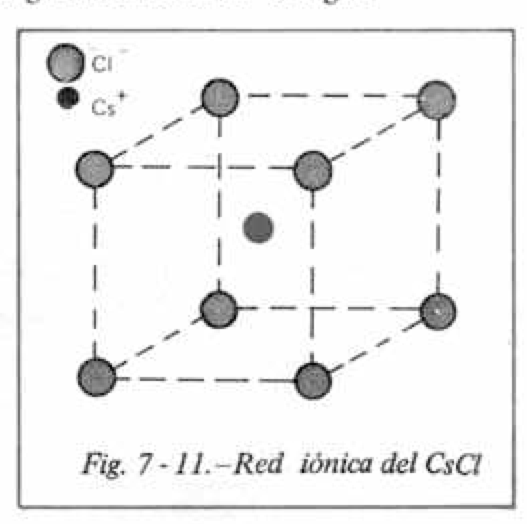


Fig. 7 - 11.–Red iónica del CsCl

El CO_2 no puede tener estructura análoga, pues el pequeño volumen del átomo de C le impide rodearse de cuatro de O, estando en contacto con ellos. En cambio, el carbono en la variedad de diamante presenta una estructura atómica muy parecida al SiO_2.

Suelen presentar estructura atómica los elementos situados en el diagonal B, C, Si, Ge, As, Sb, etc.

C) SOLIDOS IONICOS.

El estudio de los sólidos iónicos indica que sus iones positivos y negativos están empaquetados regularmente en los vértices de la red, unidos por fuerzas electrostáticas.

Cada ión está rodeado de iones de signo contrario. El índice de coordinación del NaCl es de 6 (fig. 7-4); el CsCl, de 8 (fig. 7-11), etc.

En el cristal tampoco existe molécula definida. Cada ión ejerce una atracción dirigida en todas las direcciones del espacio. No existe, por tanto, enlace direccional.

Propiedades de los sólidos iónicos.

La atracción entre iones de signo opuesto es fuerte y se necesita mucha energía para romper la red. La ruptura de la red se produce o por calentamiento (PF elevados) o por disolución (disolventes muy polares: H_2O. Fig. 8-2-a).

La atracción depende, según la ley de Coulomb ($F = qq'/r^2$), de la carga y el radio de los iones. La tabla 7-2 nos ofrece una muestra de la variación con el radio. En cuanto a la carga, si ésta es elevada (Ba^{++} $SO_4^{=}$, Al^{+++} $PO_4^{\equiv}$, etc.), generalmente el compuesto es insoluble en agua y funde a temperaturas muy elevadas. Su energía reticular será de las mayores.

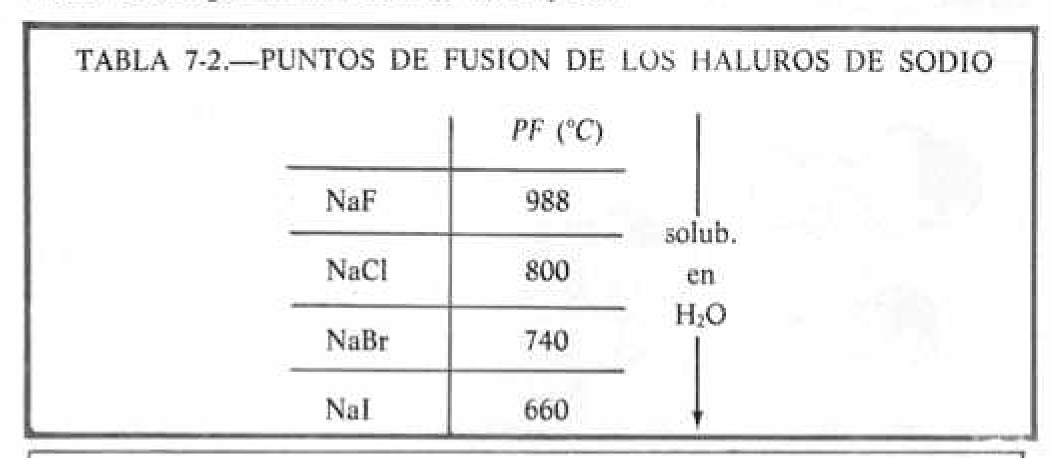


TABLA 7-2.—PUNTOS DE FUSION DE LOS HALUROS DE SODIO

	PF (°C)	
NaF	988	↓ solub. en H_2O
NaCl	800	
NaBr	740	
NaI	660	

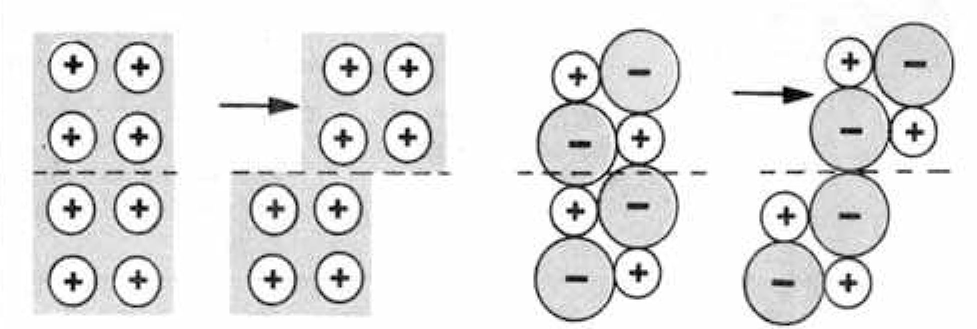


Fig. 7 - 12.–Comparación de propiedades mecánicas entre los sólidos metálicos y los iónicos.

En cuanto a propiedades mecánicas son quebradizos, pues al ejercer una fuerza se distorsiona el cristal, lo que hace que se aproximen entre sí iones de igual carga (fig. 7-12).

Son malos conductores, ya que los electrones están firmemente sujetos por los iones. En cambio, fundidos, al poder moverse los iones, conducen la corriente eléctrica (conducción electrolítica).

D) SOLIDOS METALICOS.

La estructura metálica consiste en un conjunto de iones positivos colocados en los vértices de la red, entre los que pueden moverse libremente los electrones responsables de la unión entre ellos (fig. 7-12 izda.).

Poseen un índice de coordinación, I_c, elevado, lo cual es uno de los factores que contribuyen a su gran densidad. Así el Na: $I_c = 8$ (red cúbica centrada en el cuerpo [7]), el Mg: $I_c = 12$ (red hexagonal compacta) (fig. 7-13), el Cu: $I_c = 12$ (red cúbica centrada en las caras [8]).

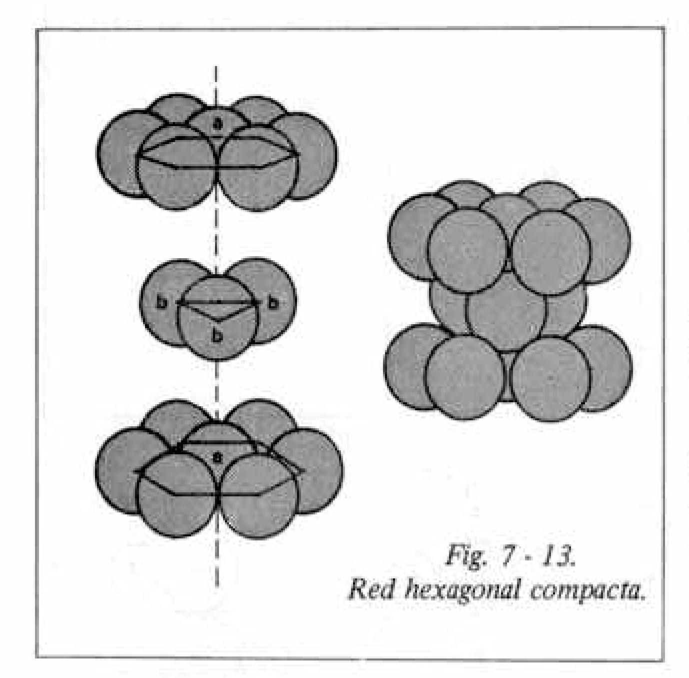


Fig. 7 - 13. Red hexagonal compacta.

Dos requisitos se precisan para que un elemento forme red metálica:

1) *Bajo potencial de ionización* a fin de ceder fácilmente electrones que constituyan la nube electrónica y, por otra parte, formar los iones positivos de la red.

2) *Orbitales vacíos* que permitan a los electrones moverse con relativa facilidad.

¿Por qué no adoptan estructura con enlaces covalentes?

[7] Igual a la del CsCl (fig. 7-11), pero con partículas del mismo tipo: átomos Na.

[8] Igual a la del NaCl (fig. 7-4).

Por ejemplo, en el caso del sodio sólo posee un electrón de valencia y en cambio registra un $I_c = 8$. Esto supone que únicamente podría formar enlace covalente con uno de los 8 átomos que le rodean.

¿Y por qué no adopta estructura de sólido molecular con moléculas Na_2?

Quedarían muchos orbitales de valencia vacíos. Sería muy inestable. Sólo a altas temperaturas, en estado gaseoso, se encuentra en esa forma.

Propiedades de los sólidos metálicos.

Su estructura las explica perfectamente.

Poseen alta conductividad térmica y eléctrica (movilidad de los electrones).

Son dúctiles y maleables, pues su deformación no implica ni rotura de enlaces ni mayor aproximación de iones de igual carga (fig. 7-12).

Poseen puntos de fusión moderados o altos. En una misma familia, al aumentar el volumen, la unión entre los cationes es más débil (tabla 7-3). En un período corto, al aumentar el número de electrones de valencia, los cationes se encuentran más fuertemente unidos por su tamaño decreciente y por la mayor densidad de la nube electrónica (tabla 7-4).

En los metales de transición surgen nuevos aspectos de los que ya nos ocuparemos (tema 21).

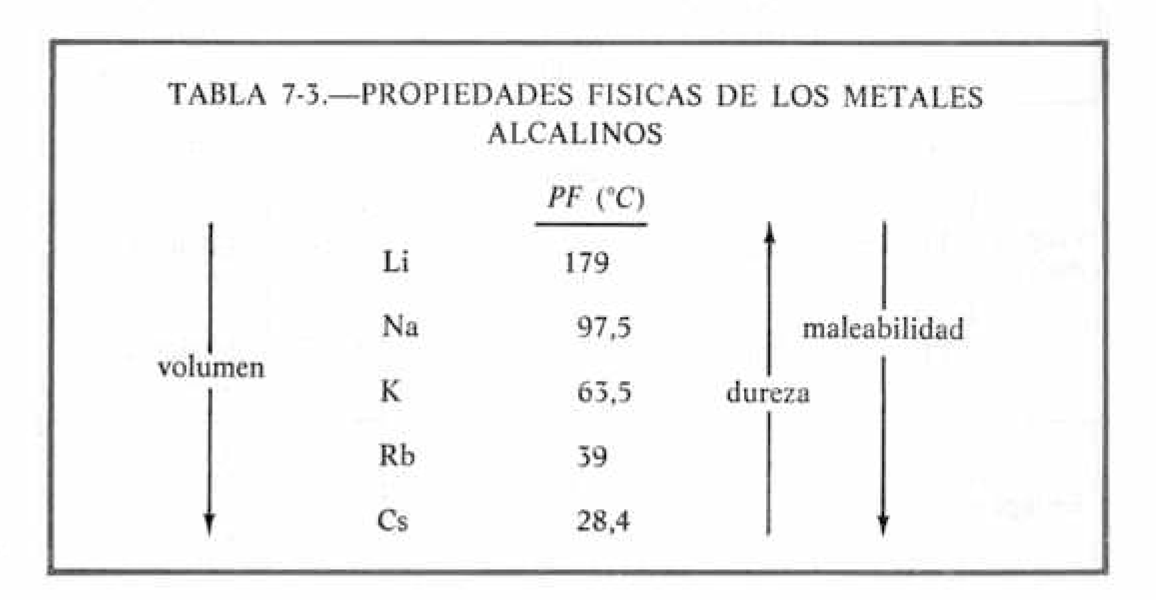
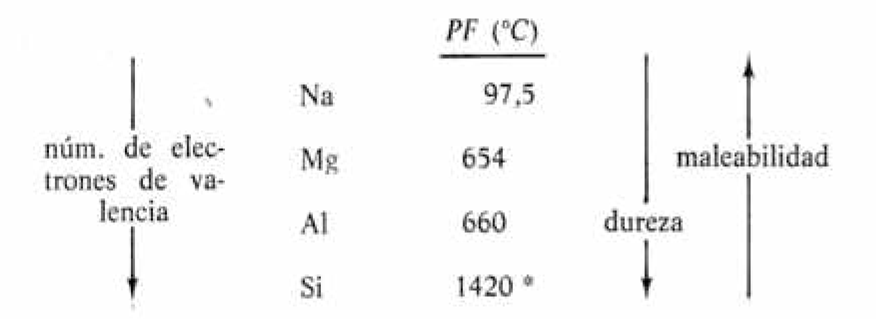


TABLA 7-3.—PROPIEDADES FISICAS DE LOS METALES ALCALINOS

volumen ↓		*PF* (°C)	dureza ↑	maleabilidad ↓
	Li	179		
	Na	97,5		
	K	63,5		
	Rb	39		
	Cs	28,4		

TABLA 7-4.—PROPIEDADES FISICAS DE ALGUNOS METALES DEL TERCER PERIODO



* El Si posee 4 electrones de valencia. No tiene orbitales vacíos y ya no es un metal. Presenta estructura atómica.

TABLA 7-5.—RESUMEN DE TIPOS DE SOLIDOS

		Molecular	*Atómico*	*Iónico*	*Metálico*
Partículas que ocupan los vértices		Moléculas	Atomos	Cationes (+) Aniones (—)	Cationes (+)
Fuerzas de enlace		Van der Waals. Dipolo-Dipolo	Electrones compartidos (enl. covalente)	Atracción electrostática cationes-aniones	Atracción electrostática cationes-electrones
Propiedades	Mecánicas	Muy blandos	Muy duros	Duros y frágiles	Duros o blandos
	Eléctricas	Aisladores	No conductores	No conductores	Conductores
	PF	Bajo	Muy alto	Alto	Moderado o alto
Ejemplos		Cl_2 H_2O	SiO_2	NaCl	Na Fe

7. CUESTIONES

7-1. Razonar los tipos de estructuras que podemos esperar en estado sólido de cada una de las siguientes sustancias: magnesio, sulfato de litio y tricloruro de fósforo.

Predecir sus propiedades en cuanto a:

Estado (sólido, líquido o gaseoso) en condiciones ordinarias.
Solubilidad en agua.
Conductividad eléctrica.

7-2. Identificar los tipos de estructura que podemos esperar en estado sólido de cada uno de los siguientes compuestos: sulfuro de hidrógeno, silicio, aluminio y nitrato potásico. Describir y explicar cada una.

7-3. Predecir propiedades del dicloruro de azufre en cuanto:

a) Tipo de estructura en estado sólido.
b) Estado (sólido, líquido o gaseoso) en condiciones ordinarias.
c) Solubilidad en agua o en tetracloruro de carbono.

7-4. Razonar la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación:
«El cloruro sódico puro no es conductor de la electricidad.»

7-5. Explicar qué tipo de fuerzas de atracción o de enlace químico han de romperse para:

a) Fundir cloruro sódico.
b) Fundir óxido cálcico.
c) Disolver bromo en agua.
d) Disolver bromo en tetracloruro de carbono.

7-6. Razonar la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación:
«El cloruro sódico y el cloruro de hidrógeno al originar iones en disolución pertenecen a la categoría de sólidos iónicos.»

7-7. Considerando los dos siguientes compuestos: Cl_3P y Cl_5P indicar:

a) Tipo de estructura en estado sólido.
b) ¿Cuál de ellos tendrá PE y PF más elevado?

7-8. Predecir el orden de los puntos de fusión (de más a menos) de las siguientes sustancias: cloruro de hidrógeno, cloro, cloruro sódico y tetracloruro de carbono. Explicar la razón de la predicción.

7-9. Entre los siguientes cuerpos en estado sólido: sodio, silicio, metano, neón, cloruro potásico y agua, escoger los más representativos de:

a) Un sólido ligado por fuerzas de Van der Waals que funde muy por debajo de la temperatura ambiente.

b) Un sólido de alta conductividad eléctrica que funda alrededor de los 200° C.

c) Un sólido atómico de muy alto punto de fusión.

d) Un sólido no conductor que se transforma en un buen conductor al fundirse.

e) Una sustancia con pronunciados enlaces de hidrógeno.

Explicar la razón de la elección.



DISOLUCIONES

8-1. Características de las disoluciones.

Disoluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias cuya composición puede variarse.

Aunque existen diversos tipos de disoluciones aquí trataremos el más frecuente: las disoluciones de sólidos en líquidos.

Los componentes de una disolución son al menos dos: el *disolvente* o medio de dispersión (el líquido) y el *soluto,* que es la sustancia que se disuelve (el sólido). Si añadimos un terrón de azúcar al agua, transcurrido un cierto tiempo desaparece.

¿Qué ha pasado con el cristal de azúcar? ¿Por qué no se ve (ni siquiera con el ultramicroscopio)?

El cristal se ha disuelto, es decir, se ha *dispersado en partículas,* tales como átomos, iones o moléculas (en este caso moléculas).

Vemos, además, que todo está igualmente dulce, lo que indica que las moléculas no se han quedado en el fondo, donde cayó el cristal. Se han movido con una energía cinética. Las moléculas de soluto actúan, pues, como un gas encerrado en un volumen igual al del disolvente.

8-2. Solubilidad.

Ya vimos que al introducir un líquido en un recipiente cerrado comenzaba la evaporación hasta que se producía una situación de equilibrio. El vapor en equilibrio con el líquido se decía que estaba saturado.

Igualmente al introducir un sólido en un líquido comienzan a escaparse partículas del sólido al líquido (fig. 8-1). Este cada vez tiene una mayor concentración de sólido disuelto, hasta que se llega al punto de equilibrio, que, como en el

caso anterior, es un equilibrio dinámico. Las velocidades de los procesos de disolución y condensación se igualan. La disolución está entonces *saturada.*

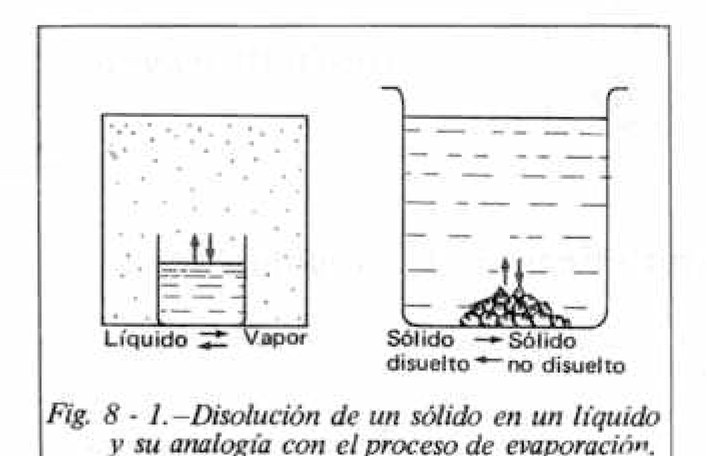


Fig. 8 - 1.–Disolución de un sólido en un líquido y su analogía con el proceso de evaporación.

Se define como *solubilidad* de un soluto en un disolvente a la concentración de la disolución saturada (por ejemplo, la del azúcar en agua es de 1.311 grs./l. a 20° C).

La solubilidad depende de la temperatura. En la evaporación ya estudiamos que al elevar la temperatura aumentaba la cantidad de vapor en equilibrio con el líquido, o sea su presión de vapor. En cuanto a la solubilidad, salvo excepciones, aumenta más o menos intensamente con la temperatura. Por el contrario, al enfriar una disolución saturada cristaliza el exceso de sólido.

8-3. Calor de disolución.

Se llama *calor de disolución* al calor absorbido o desprendido cuando se disuelve un mol de una sustancia hasta la saturación a una temperatura determinada.

Al disolver un sólido se requiere energía para romper el retículo cristalino. Las partículas una vez sueltas se hidratan, es decir, se rodean de moléculas de agua (fig. 8-2), en cuyo proceso se libera energía.

Vemos, pues, que el signo del calor de disolución depende del valor de dos energías *contrapuestas:* la *energía reticular* y la *energía de hidratación.*

Normalmente el calor de disolución es negativo, esto es, se *enfría* la disolución cuando se disuelve el sólido, lo que nos indica que el valor de la energía reticular supera al de la energía de hidratación.

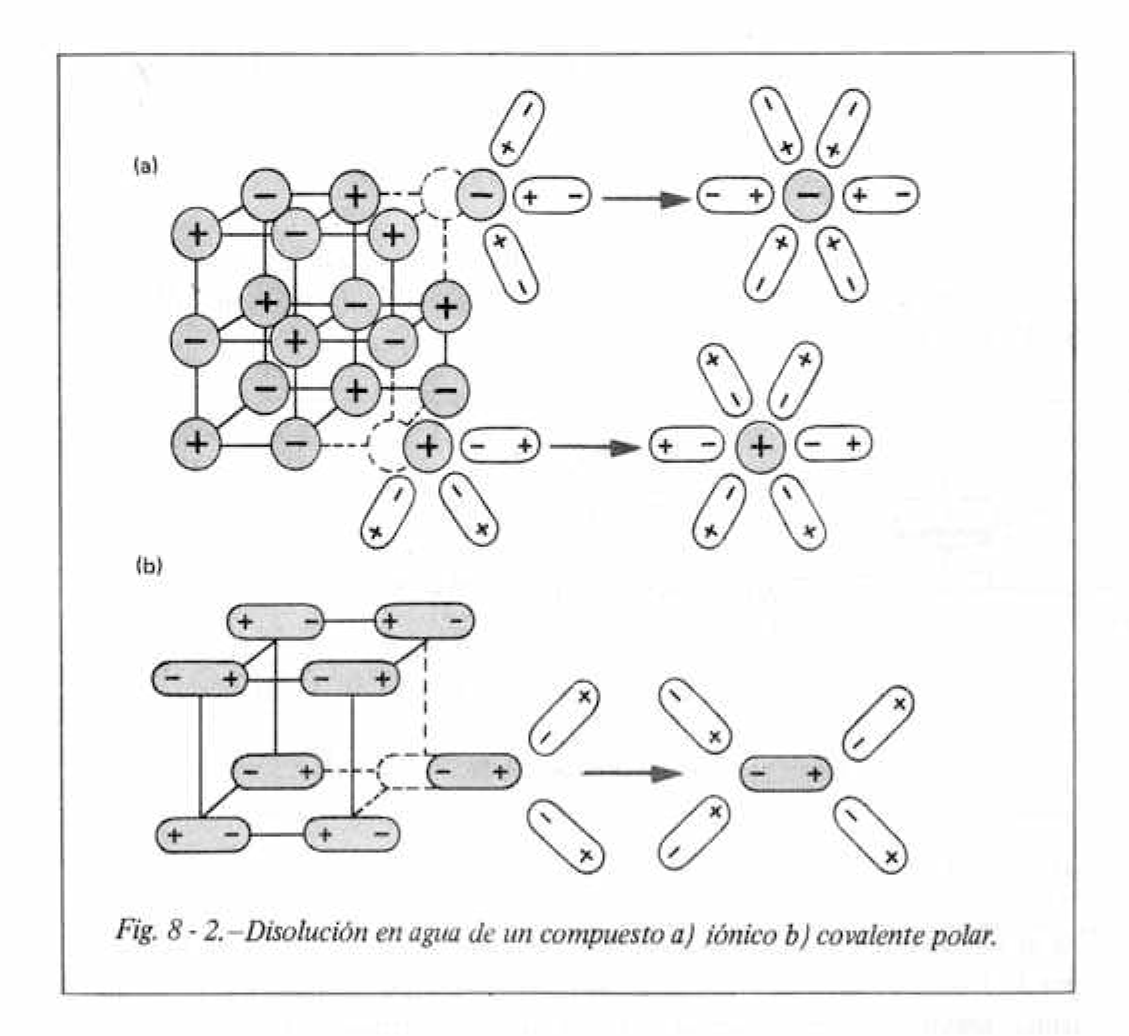


Fig. 8 - 2.–Disolución en agua de un compuesto a) iónico b) covalente polar.

La variación de la solubilidad con la temperatura está íntimamente relacionada con el calor de disolución. Más adelante el principio de Le Chatelier (véase 12-5) nos explicará por qué cuando el calor de disolución es negativo aumenta la solubilidad con la temperatura y viceversa.

8-4. Modos de expresar la concentración.

Existen diversos procedimientos para expresar la concentración de una misma disolución. Vamos a exponer a continuación los principales.

Conviene hacer notar que los apartados *a)* y *b)* se refieren a relaciones peso-volumen, y los *c)*, *d)* y *e)*, a peso-peso. Por otra parte, los *a)*, *b)*, *c)* y *d)* hacen referencia a las relaciones soluto-disolución, mientras que el *e)* lo hace a soluto-

disolvente. Estas unidades pueden convertirse unas en otras; pero, en muchos casos, es preciso conocer la densidad de la disolución para efectuarlo.

a) *Molaridad.*

Es el número de moles de soluto por cada litro de disolución[1]. Se expresa por la letra M. En la fig. 8-3 vemos cómo puede prepararse 1 litro de una disolución 0,5 M de KBr.

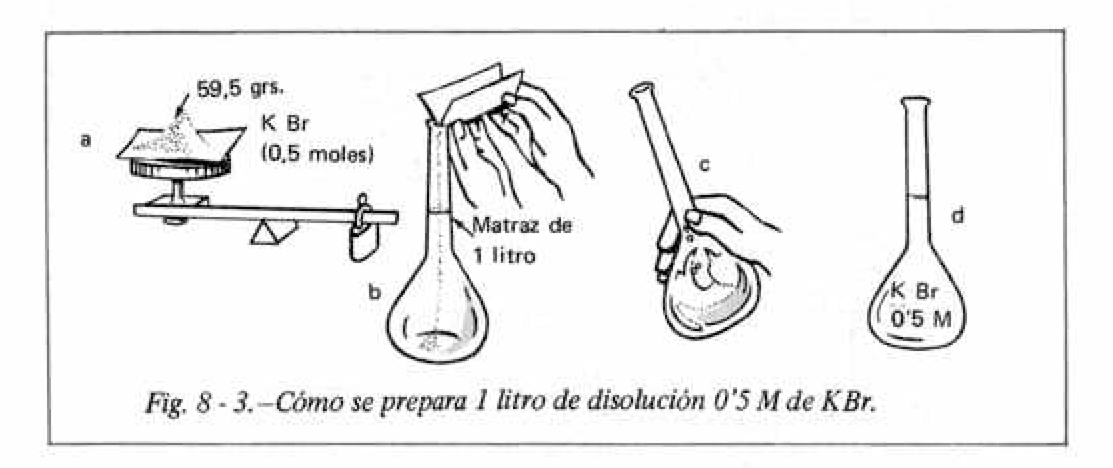


Fig. 8 - 3.–Cómo se prepara 1 litro de disolución 0'5 M de KBr.

b) *Normalidad.*

Es el número de equivalentes de soluto por cada litro de disolución. Se expresa por la letra N. Como a veces una misma sustancia puede poseer varios equivalentes, según la reacción para la que se utilice, es corriente, por ejemplo, leer en una etiqueta: «Disolución 0,1 N de $KMnO_4$ para ser utilizada como oxidante en medio ácido», etc.

c) *Porcentaje en peso*[2].

Es el número de gramos de soluto contenidos por cada 100 grs. de disolución. Así una disolución al 10 por 100 indica que en cada 100 grs. de disolución hay 10 grs. de soluto y 90 grs. de disolvente.

---

[1] En casos como el de los sólidos iónicos en que no existen moléculas unitarias se llama disolución molar la que contiene su peso-fórmula en un litro de disolución. Por ejemplo, una disolución 1 M de NaCl contendrá 58,5 grs. de NaCl por cada litro de disolución.

[2] A veces se emplea también el porcentaje en volumen. Pero si no se especifica lo contrario, el porcentaje se entiende que se refiere al peso.

d) *Fracción molar.*

Es la relación entre el número de moles de soluto (n_s) y el número total de moles de la disolución (soluto y disolvente: $n_s + n_d$). Es decir:

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_d}$$

e) *Molalidad.*

Es el número de moles de soluto disueltos por cada 1.000 grs. de disolvente. Se representa por la letra *m*. Una disolución 1 *m* de azúcar estará en la relación de 1 mol de azúcar por cada 1.000 grs. de agua.

PROBLEMA RESUELTO 8-1.

Determinar la normalidad, molaridad, molalidad, fracción molar y porcentaje en peso de una disolución de 2 grs. de $Ca(OH)_2$ en 200 cc., de H_2O, siendo la densidad de la disolución 1,05 gr./cc.

Solución:

a) Molaridad.

Es evidente que en cada 202 grs. de disolución hay contenidos 2 grs. de $Ca(OH)_2$. Teniendo en cuenta la densidad de la disolución, 1 litro de la misma pesa 1.050 grs. Entonces, el número de grs. de $Ca(OH)_2$ por cada litro de disolución podrá hallarse:

$$\frac{202 \text{ grs. disoluc.}}{2 \text{ grs. } Ca(OH)_2} = \frac{1.050 \text{ grs. (1 l.) disoluc.}}{x \text{ grs. } Ca(OH)_2}$$

$$x = 10{,}38 \text{ grs. de } Ca(OH)_2\text{/litro}$$

Como un mol de $Ca(OH)_2$ son 74 grs., el número de moles que representan esos 10,38 grs. será 10,38/74, y como están contenidos en 1 litro, ésa será la molaridad

$$M = 0{,}14$$

b) Normalidad.

$$1 \text{ Eq. } Ca(OH)_2 = \frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{2} = 37 \text{ grs.}$$

Es fácil entonces comprender que la normalidad valga el doble que la molaridad

$$N = 0{,}28$$

c) Porcentaje en peso.

Para calcularlo se puede establecer la siguiente proporción:

$$\frac{202 \text{ grs. disoluc.}}{2 \text{ grs. } Ca(OH)_2} = \frac{100 \text{ grs. disoluc.}}{x \text{ grs. } Ca(OH)_2}$$

La disolución de $Ca(OH)_2$ será del 0,99 por 100.

d) Molalidad.

Como los 200 cc. de agua pesan 200 grs., el número de grs. de $Ca(OH)_2$ por cada 1.000 grs. de agua será:

$$\frac{200 \text{ grs. (200 cc.) } H_2O}{2 \text{ grs. } Ca(OH)_2} = \frac{1.000 \text{ grs. } H_2O}{x \text{ grs. } Ca(OH)_2}$$

$$x = 10 \text{ grs. de } Ca(OH)_2/1.000 \text{ grs. de } H_2O$$

y como esos 10 grs. representan 10/74 moles, la molaridad será:

$$m = 0,13$$

e) Fracción molar.

La fracción molar del soluto es:

$$X_s = \frac{n_{Ca(OH)_2}}{n_{Ca(OH)_2} + n_{H_2O}} \quad \frac{0,027}{0,027 + 11,111} = 0,0024$$

8-5. Electrolitos y no electrolitos.

El agua prácticamente no conduce la electricidad, pero cuando le añadimos un soluto pueden ocurrir dos casos: *a)* que la disolución resulte conductora, lo cual indica que han de existir iones en disolución, o bien *b)* que sea no conductora, lo que desmiente la presencia de iones en disolución (fig. 8-4).

En el caso *a)* el soluto es un *electrolito* (NaCl, HCl, etc.), y en el *b)* es un *no electrolito* (azúcar, glicol, etc.).

Dentro de los electrolitos existen dos tipos: los *electrolitos iónicos* (NaCl), en los que ya existen los iones en estado sólido, y los *electrolitos moleculares* (HCl), que los producen por reacción con el agua.

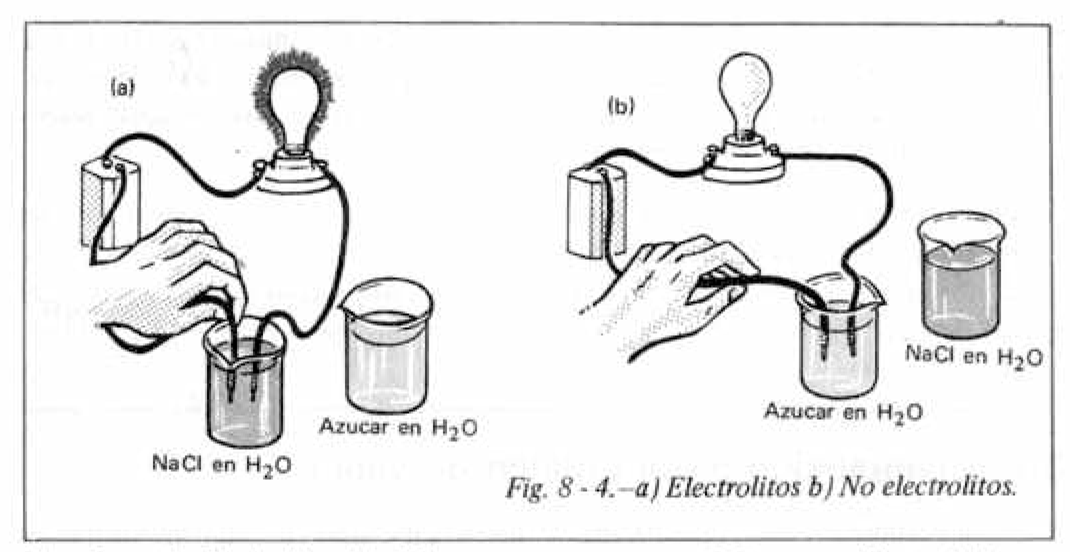


Fig. 8 - 4.–a) Electrolitos b) No electrolitos.

En efecto, la disolución del HCl en agua es una verdadera *reacción química,* ya que se produce la ruptura (heterolítica) de un enlace:

$$H \vdots - Cl + H_2O \rightarrow \underbrace{Cl^- + H_3O^+}_{\text{ac. clorhídrico}}$$

Según la teoría clásica el cloruro de hidrógeno puro no es ácido, en cambio sí su disolución acuosa (aparecen los iones H_3O^+ responsables de la acidez), que, por este motivo, recibe el nombre de ácido clorhídrico.

Por otra parte, los electrolitos pueden ser *fuertes* (NaCl) o *débiles* (CH_3COOH), según estén muy disociados o poco disociados en sus iones.

En una disolución de un electrolito débil como el CH_3COOH, aparte del agua, existirán tres especies químicas distintas: moléculas del CH_3COOH sin disociar e iones, CH_3COO^- y H_3O^+, resultantes de la disociación.

Se define el *grado de disociación*, α, como la fracción de moléculas disociadas. Su valor oscila entre 1 (total disociación, NaCl) y 0 (nula disociación, no electrolito).

8-6. Propiedades coligativas de las disoluciones.

La presencia de un soluto en una disolución modifica las propiedades del disolvente. Las propiedades afectadas son tales como la presión de vapor, puntos de

fusión y ebullición y presión osmótica, todas responden a las mismas causas, como veremos seguidamente. Se llaman *coligativas* porque dependen del *número* de partículas de soluto [3] (y no de su naturaleza ni tamaño) en una cantidad determinada de disolvente.

A semejanza con los gases, estas propiedades y las leyes que las siguen sólo se cumplen en soluciones ideales, es decir, en disoluciones *diluidas,* donde las moléculas de soluto pueden moverse con relativa facilidad y, además, en disoluciones de *no electrolitos*, puesto que las fuerzas entre moléculas neutras son normalmente pequeñas.

8-7. Disminución de la presión de vapor.

Experimentalmente se comprueba que la presión de vapor de una disolución es *inferior* a la del disolvente puro.

Cuantitativamente esta disolución viene regida por la *ley de Raoult* [4], que afirma que el descenso de la presión de vapor de un disolvente es proporcional a la fracción molar de soluto. Es decir:

$\Delta P = X_s P_o$

ΔP = disminución de la presión de vapor del disolvente
P_o = presión de vapor del disolvente puro
X_s = fracción molar del soluto

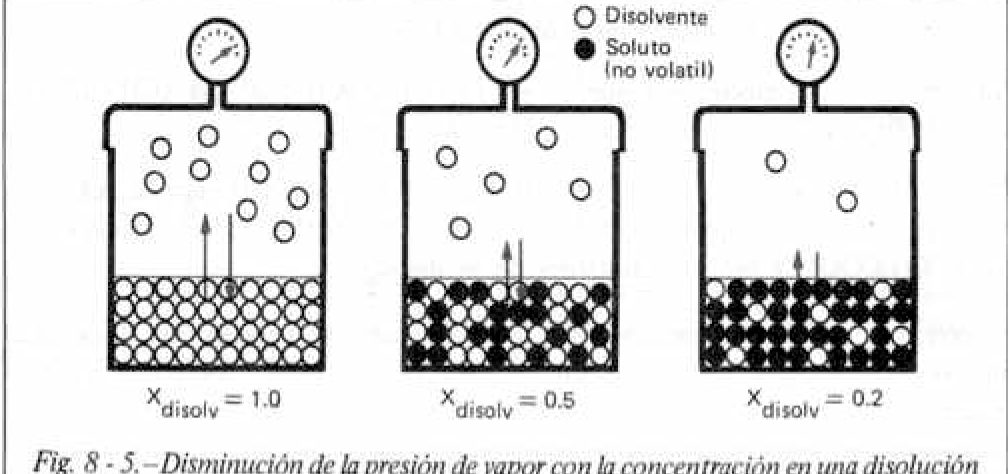


Fig. 8 - 5.–Disminución de la presión de vapor con la concentración en una disolución

[3] Una disolución acuosa 0,1 M de urea a 25° C, al igual que otra 0,1 M de azúcar, poseen ambas una presión de vapor 0,043 mm. menor que la del agua pura.

[4] Fue enunciada en 1887.

Al disolver un soluto (no volátil) en un líquido disminuye la concentración de las moléculas de éste; por consiguiente, la evaporación. La presión de vapor, pues, disminuye (fig. 8-5).

PROBLEMA RESUELTO 8-2.

La presión de vapor del agua a 25° C es igual a 23,76 mm. Calcular la presión de vapor de una disolución formada al agregar 1 mol de urea a 24 moles de agua.

Solución:

La fracción molar del agua en esta disolución es:

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{urea}} = \frac{24}{24+1} = 0{,}96$$

con lo cual la presión de vapor de la disolución será:

$$P_{dis} = P_o - \Delta P = P_o - X_s P_o = (1 - X_s) P_o = X_d P_o$$

$$P_{dis.} = X_{H_2O} \cdot P_o = 0{,}96 \times 23{,}76 \text{ mm.}$$

$$P_{dis.} = 22{,}81 \text{ mm.}$$

8-8. Variación de los puntos de fusión y ebullición.

El descenso de la presión de vapor repercute de modo directo en los puntos de fusión y ebullición.

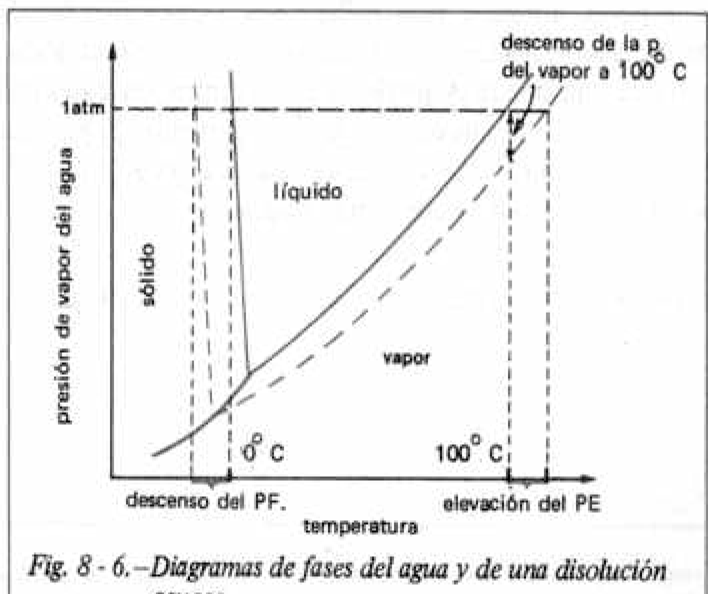


Fig. 8 - 6.–Diagramas de fases del agua y de una disolución acuosa.

Por ejemplo, una disolución acuosa no tendrá a 100° C una presión de vapor de 1 atm., sino inferior (fig. 8-6). Entonces, para que hierva, habremos de seguir calentando con el consiguiente aumento de la temperatura, a fin de cumplir tal requisito. Por la misma causa se produce un descenso del punto de solidificación.

Se produce, pues, un aumento en las temperaturas de existencia del estado líquido por elevación del punto de ebullición y descenso del de solidificación de la disolución con respecto al disolvente[5].

Ambas variaciones dependen de la naturaleza del disolvente y de la concentración de partículas del soluto. Cada disolvente se caracteriza por las llamadas *constante crioscópica molal*, K_c, y *constante ebulloscópica molal*, K_e, que se refieren al descenso del punto de solidificación, ΔT_F, o elevación del de ebullición, ΔT_E, respectivamente causado por un mol de soluto (número de partículas igual al de Avogadro) en 1.000 grs. de disolvente. Podemos entonces escribir:

$$\Delta T_F = K_c\, m$$

$$\Delta T_E = K_e\, m$$

siendo m la molalidad de la disolución.

Este fenómeno puede utilizarse para hallar pesos moleculares de soluto, puesto que, a partir de estas variaciones, podemos conocer la concentración de la disolución en partículas de soluto. A partir de la concentración y del peso de soluto se calcula fácilmente el peso molecular de cada partícula. Si se basa en el descenso del punto de solidificación la técnica se llama *crioscopía*, y si lo hace en la elevación del punto de ebullición, *ebulloscopia*.

En la tabla 8-1 se dan las constantes crioscópicas y ebulloscópicas de algunos disolventes.

---

[5] De ahí el empleo de anticongelantes disolviendo una sustancia como el glicol en el agua del radiador.

TABLA 8-1.—CONSTANTES CRIOSCOPICAS Y EBULLOSCOPICAS DE ALGUNOS DISOLVENTES

Disolvente	*PF*	K_c	*PE*	K_e
Agua	0	1,86	100	0,52
Acido acético	17	3,90	118	2,93
Benceno	5,5	5,10	80	2,53
Ciclohexano	6,5	20,20	81	2,79
Alcanfor	178	40,00	208	5,95

PROBLEMA RESUELTO 8-3.

Las constantes ebulloscópicas y crioscópicas del agua son respectivamente 0,52 y 1,86. Calcular los puntos de ebullición y congelación de una disolución 0,2 molal de un soluto no volátil.

Solución:

El incremento del punto de ebullición de una solución con respecto al agua pura viene dado por:

$$\Delta T_E = m \times K_e$$

sustituyendo valores:

$$\Delta T_E = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{1 kg. de agua}} \cdot 0,52 \frac{^\circ\text{C}}{\text{1 mol por 1 kg. de } H_2O}$$

de donde el incremento del punto de ebullición es $\Delta T_E = 0,104^\circ$ C

con lo que la temperatura de ebullición es:

$$T_E = 100^\circ \text{ C} + 0,104^\circ \text{ C} = 100,104^\circ \text{ C}$$

La disminución del punto de congelación viene dada por:

$$\Delta T_F = K_c \cdot m$$

sustituyendo:

$$\Delta T_F = 1,86 \frac{^\circ\text{C}}{\text{1 kg. de } H_2O} \cdot 0,2 \frac{\text{moles}}{\text{1 mol por 1 kg. } H_2O}$$

con lo que: $\Delta T_F = 0,372^\circ$ C

La temperatura de congelación será: $T_F = 0^\circ \text{ C} — 0,372^\circ \text{ C} = —0,372^\circ \text{ C}$

8-9. Osmosis. Presión osmótica.

Si colocamos dos vasos, uno conteniendo agua pura y otro una disolución de azúcar en un recipiente cerrado, a consecuencia de la mayor evaporación del agua pura y la condensación más rápida del vapor sobre la disolución que su velocidad de evaporación, al cabo de un cierto tiempo toda el agua se ha transferido a la disolución. El vaso que contenía agua pura está vacío (fig. 8-7).

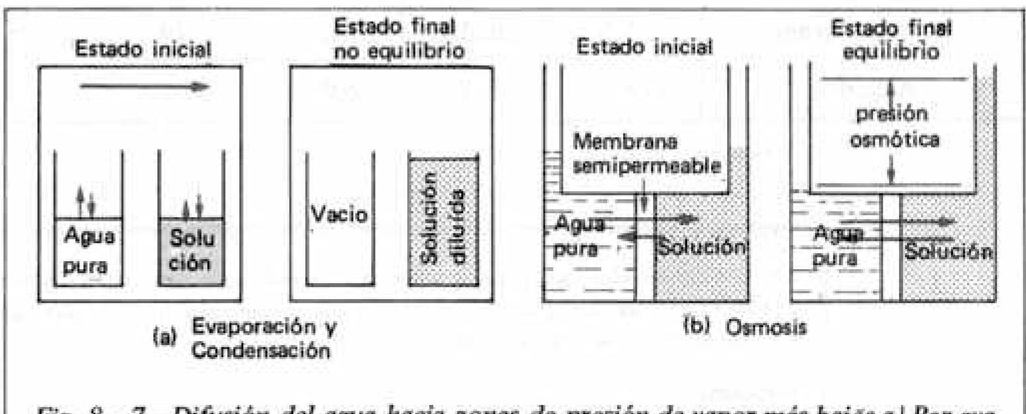


Fig. 8 - 7.–Difusión del agua hacia zonas de presión de vapor más bajas a) Por evaporación y condensación b) Por ósmosis.

El agua ha pasado espontáneamente de una zona en que su presión de vapor es alta (agua pura) a otra en que es baja (disolución). El aire del recipiente sólo permite el paso de moléculas de agua, puesto que el soluto es no volátil.

Veamos la analogía con el fenómeno de la *ósmosis*. Si colocamos el agua y la disolución de azúcar separadas por una *membrana semipermeable*[6] (permite el paso a su través de moléculas del disolvente, pero no del soluto), el agua pasará más rápidamente desde el disolvente puro a la disolución que a la inversa. El proceso global es que *parte del disolvente puro pasó a la disolución a través de la membrana*. Esto es la ósmosis.

La diferencia de niveles de los tubos de la fig. 8-7 marca la llamada *presión osmótica*, π, que puede definirse como el exceso de presión que hay que aplicar a la disolución para impedir la ósmosis.

---

[6] Pueden utilizarse tejidos animales o vegetales, pergamino o bien fabricados sintéticamente.

Experimentalmente se halla que responde a una ecuación similar a la de los gases perfectos (sólo para disoluciones diluidas). Es decir:

$$\pi V = n\,RT$$

La importancia de la ósmosis en los procesos biológicos es trascendental, puesto que las células están recubiertas de una membrana semipermeable y los intercambios con el medio externo se hacen por ósmosis. Si la presión osmótica del medio es inferior *(hipotónica)* a la de la célula, pasa el agua a su interior y la célula se hincha *(turgescencia)* e incluso estalla. Por el contrario, si la presión osmótica del medio es superior *(hipertónica)*, el agua se difunde hacia fuera y la célula se arruga *(plasmólisis)*. Para evitar estos efectos, las disoluciones, por ejemplo, usadas en alimentación intravenosa han de ser *isotónicas* con la disolución interior de los glóbulos rojos.

8. CUESTIONES Y PROBLEMAS

8-1. ¿Cuál es la relación existente entre la normalidad de una disolución de H_2SO_4 y su molaridad?

8-2. ¿El proceso de disolución de un soluto viene regido por una constante de equilibrio? Si es así, ¿cuáles son las velocidades que intervienen en la misma?

8-3. ¿Cuál es la causa de que la solubilidad aumente con la temperatura? Razonar la respuesta.

8-4. El azúcar se disuelve en agua. ¿Qué consecuencias se pueden deducir en cuanto al grado de disociación? ¿Cuál será su valor?

8-5. ¿Cuál de las siguientes sustancias tendrá mayor y cuál menor grado de disociación: CH_3CHO, CH_3COOH y NaCl?

8-6. ¿Cuáles son las razones por las que las propiedades coligativas no son aplicables a una disolución concentrada de NaCl?

8-7. ¿Cuál es la justificación del empleo de anticongelantes?

8-8. Comparar las presiones de vapor de las siguientes disoluciones:

a) 100 cc. de glucosa 0,5 M.
b) 500 cc. de urea 0,5 M.
c) 100 cc. de acetona 0,2 M.

Razonar la respuesta.

8-9. ¿Se podría determinar el peso molecular de un soluto a partir de medidas de puntos de ebullición y de congelación? ¿Cómo?

8-10. ¿Cómo afectará un incremento de la temperatura a la presión osmótica de una disolución? ¿Y un incremento de volumen de la disolución?

8-11. Calcular el descenso del punto de congelación de una disolución que contiene 22,5 grs. de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 550 grs. de agua.

8-12. Calcular la cantidad de hidróxido sódico y de agua que se necesitan para preparar 5 litros de una disolución al 20 %, cuya densidad es 1,219 grs./cc. ¿Cuál es la normalidad de esta disolución?

8-13. Calcular el volumen de H_2SO_4 de densidad 1,827 grs./cc. y 92,77 % que se precisan para preparar 10 l. de ácido sulfúrico 3N.

8-14. A unos 50° C la presión de vapor del benceno es 269,3 mm. Hallar a la misma temperatura la presión de vapor de una disolución que contiene 1,26 grs. de naftaleno, $C_{10}H_8$, en 25,07 grs. de benceno.

8-15. Cuando 26,1 grs. de un no electrolito se disuelven en 538 grs. de agua, el descenso del punto de congelación es 0,73° C. Calcular su peso molecular.

8-16. La presión osmótica de una disolución que contiene 4,6 grs. de soluto en 50 cc. de disolución es de 24 atm. a 25° C. Calcular el peso molecular del soluto.

9 ESTEQUIOMETRIA

9-1. Determinación de pesos atómicos.

a) *Método del máximo común divisor* [1].

Si se conocen los pesos moleculares de diferentes compuestos de los que forma parte un mismo elemento es posible determinar el peso atómico del elemento. Al ser el número de átomos del elemento en la molécula un número entero, si se determina mediante un análisis el tanto por ciento de dicho elemento en cada mol de los diversos compuestos, los porcentajes obtenidos serán múltiplos sencillos del peso atómico del elemento; es decir, el peso atómico será el máximo común divisor de estas cantidades. En la tabla 9-1 viene dada la determinación del peso atómico del cloro siguiendo el presente método.

TABLA 9-1.

Compuestos	P_m	*% de cloro*	*Peso de cloro por mol de compuesto*
Cloruro de hidrógeno	36,5	97,25	36,5·0,9725 = 35,5 = 1·35,5
Cloroformo	120,0	89,10	120,0·0,891 = 107 = 3·35,5
Tetracloruro de carbono	154,0	92,2	154,0·0,922 = 142 = 4·35,5
Dióxido de cloro	67,5	52,55	67,5·0,5255 = 35,5 = 1·35,5
Cloro	70,9	100	70,9·1 = 70,9 = 2·35,5

[1] También llamado método de Cannizaro.

b) *Peso equivalente.*

Este método se basa en primer lugar en el hecho de que los cuerpos se unen equivalente a equivalente para formar sus compuestos. Una vez hallado, según lo anterior, el peso equivalente del elemento, su peso atómico exacto vendrá dado multiplicando el peso equivalente por su valencia (es decir, por un número entero).

El peso atómico *aproximado* podemos calcularlo por la *ley de Dulong y Petit*[2], que afirma que el producto del calor específico[3] de un elemento sólido por su peso atómico es prácticamente constante e igual a 6,3.

PROBLEMA RESUELTO 9-1.

El calor específico del hierro es 0,113 cal./gr. °C. Un óxido de hierro contiene 69,94 % de hierro. Hallar el peso atómico exacto del metal y su valencia en el óxido.

Solución:

Según la ley de Dulong y Petit:

$$c_e \cdot P_a = 6{,}3 \qquad 0{,}113 \cdot P_a = 6{,}3$$

de donde el peso atómico aproximado del hierro es:

$$P_a = 55{,}7$$

Como los elementos se unen equivalente a equivalente, podemos establecer la siguiente proporción:

$$\frac{69{,}94 \text{ grs. de Fe}}{P_e \text{ del Fe}} = \frac{30{,}06 \text{ grs. de O}}{8}$$

en donde 8 es el peso equivalente del oxígeno. Según esto:

$$P_e \text{ del Fe} = 18{,}61$$

El peso atómico del hierro será el múltiplo exacto de 18,61 más próximo a 55,7. De donde:

$$P_a \text{ del Fe} = 55{,}83 \quad (18{,}61 \cdot 3)$$

$$\text{Valencia del Fe} = 3$$

---

[2] Esta ley es sólo aproximada y sufre desviaciones considerables para pesos atómicos bajos (Be, B, C, etc.).

[3] Calor específico es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1° C la temperatura de 1 gr. de la sustancia.

9-2. Composición centesimal.

Conociendo la fórmula molecular de un compuesto y los pesos atómicos se puede determinar el tanto por ciento de los elementos en una muestra de dicha sustancia

PROBLEMA RESUELTO 9-2.

Determinar el número de gramos de bario, carbono y oxígeno existentes en 8 grs. de carbonato bárico. $P_m (BaCO_3) = 197,34$.

Solución:

De la fórmula molecular del compuesto se deduce que en el peso molecular del mismo participa el bario con su peso atómico, así como el carbono, y el oxígeno con tres veces su peso atómico. Según esto, el tanto por ciento de cada elemento será:

$$Ca = \frac{P_a (Ba)}{P_m (BaCO_3)} 100 = 69,59 \% \qquad C = \frac{P_a (C)}{P_m (BaCO_3)} 100 = 6,08 \%$$

$$O = \frac{3.P_a (O)}{P_m (BaCO_3)} 100 = 24,33 \%$$

Para calcular el peso de cada uno de ellos en los 8 grs. se pueden establecer las siguientes proporciones:

$$\frac{69,59 \text{ grs.}}{100 \text{ grs.}} = \frac{\text{gr. de Ba}}{8} \quad ; \quad \frac{6,08 \text{ grs.}}{100 \text{ grs.}} = \frac{\text{gr. de C}}{8} \quad ; \quad \frac{24,33 \text{ grs.}}{100 \text{ grs.}} = \frac{\text{gr. de O}}{8}$$

de donde:

Ba = 5,57 grs. C = 0,48 grs. O = 1,95 grs.

9-3. Deducción de la fórmula de un compuesto.

Conocida la composición centesimal de un compuesto se puede establecer su fórmula empírica y molecular dividiendo el tanto por ciento de cada elemento por su respectivo peso atómico, obteniéndose de esta manera el número relativo de átomos de cada especie contenidos en una molécula del compuesto. Este número ha de ser un número entero. Si no resulta a partir de nuestros cálculos se dividen todos por el menor de ellos.

PROBLEMA RESUELTO 9-3.

Un anhídrido del cloro contiene 18,39 % de oxígeno y 81,61 % de cloro. Hallar la fórmula molecular de este compuesto.

Solución:

El número de gramos de oxígeno y cloro por 100 grs. de anhídrido son respectivamente 18,39 y 81,61 grs. Dividiendo estas cantidades por el respectivo peso atómico del elemento:

$$\text{átomos de O} = \frac{18{,}39}{16} = 1{,}15 \qquad \text{átomos de Cl} = \frac{81{,}61}{35{,}5} = 2{,}30$$

Dividiendo ambos por el menor de ellos se obtiene:

1 átomo de O por 2 átomos de Cl

lo cual nos indica que el anhídrido buscado es Cl_2O

9-4. Ecuaciones químicas.

Un proceso químico es en esencia la ruptura de unos enlaces y la posterior formación de otros nuevos.

La manera de expresar una transformación química es mediante una ecuación que nos relacione los compuestos reaccionantes con los resultantes. Según el principio de la conservación de la masa, otra de las funciones de ecuación química ha de ser especificar las cantidades de unos y otros que intervienen en la reacción. La ecuación ha, por tanto, de *igualarse*, a fin de que la cantidad total de los reactivos sea igual a la de los productos. Para ello hay que introducir unos coeficientes que nos indican el número de moles (o moléculas) de las distintas sustancias que intervienen en el proceso. La explicación de lo anterior se pone de manifiesto en los ejemplos dados a continuación:

a) *Cálculos peso-peso.*

PROBLEMA RESUELTO 9-4.

Calcular la cantidad de clorato potásico que se necesita descomponer para obtener 1 kg. de oxígeno.

Solución:

La ecuación química correspondiente es:

$$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$$

igualando:

$$2\,KClO_3 \rightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$$

Teniendo en cuenta que por cada 2 moles de $KClO_3$ que se descomponen se originan 3 de O_2 y que el número de moles de oxígeno es:

$$n = \frac{\text{gr. de } O_2}{\text{mol de } O_2} = \frac{1.000 \text{ grs.}}{32 \text{ grs.}} = 31{,}25 \text{ moles de } O_2$$

se puede escribir la siguiente proporción:

$$\frac{2 \text{ moles de } KClO_3}{3 \text{ moles de } O_2} = \frac{x \text{ moles de } KClO_3}{31{,}25 \text{ moles de } O_2}$$

de donde el número de moles de $KClO_3$ será igual a 20,83.

Multiplicando por el peso molecular del $KClO_3$: 122,56 resulta:

$$2.553 \text{ grs.} = 2{,}553 \text{ kgs. de } KClO_3$$

b) *Cálculos peso-volumen.*

PROBLEMA RESUELTO 9-5.

Calcular el volumen de hidrógeno en condiciones normales que se obtendrá al reaccionar 500 grs. de cinc con ácido sulfúrico diluido.

Solución:

La ecuación química del proceso es:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

El número de moles de Zn a reaccionar será:

$$n = \frac{\text{grs. de Zn}}{P_a\,(Zn)} = \frac{500}{65{,}38} = 7{,}64 \text{ moles de cinc}$$

Como 1 mol de Zn produce 1 mol de H_2 o, lo que es lo mismo, 22,4 l. de H_2 medidos en condiciones normales, se puede escribir la proporción:

$$\frac{1 \text{ mol de Zn}}{7{,}64 \text{ moles de Zn}} = \frac{22{,}4 \text{ l. de } H_2}{x \text{ l. de } H_2}$$

de donde:

$$\text{Volumen de } H_2 = 171{,}3 \text{ l.}$$

c) *Cálculos volumen-volumen.*

PROBLEMA RESUELTO 9-6.

Calcular el volumen de oxígeno a 27° C y 2 atm. de presión necesarios para quemar 12 l. de hidrógeno medidos en condiciones normales.

Solución:

La ecuación química es:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

Según esta ecuación, 2 moles de H_2 reaccionan con 1 mol de O_2. En condiciones normales se cumplirá:

$$\frac{2 \cdot 22{,}4 \text{ l. de } H_2}{12 \text{ l. de } H_2} = \frac{22{,}4 \text{ l. de } O_2}{x \text{ l. de } O_2}$$

de donde el volumen de oxígeno necesario medido en condiciones normales es de 6 l.

El paso a las condiciones pedidas se puede hacer mediante:

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

sustituyendo:

$$\frac{1 \text{ atm.} \cdot 6 \text{ l.}}{273° \text{ K}} = \frac{2 \text{ atm.} \cdot V}{300° \text{ K}}$$

de donde:

$$V \text{ de } O_2 = 3{,}29 \text{ l.}$$

9-5. Valoraciones químicas.

Las reacciones químicas suelen producirse *equivalente a equivalente*. En este hecho se basa la determinación cuantitativa de una sustancia si se conocen los equivalentes del compuesto que han reaccionado con ella. Según la naturaleza de los reactivos utilizados tendremos los distintos tipos de valoraciones:

a) *Valoraciones ácido-base.*

Son aquellas en las que interviene un ácido frente a una base o viceversa. El punto de equivalencia [4] se caracteriza porque los equivalentes de la sustancia que se valora se igualan al número de equivalentes del reactivo añadido. Es el punto final de la valoración (fig. 9-1).

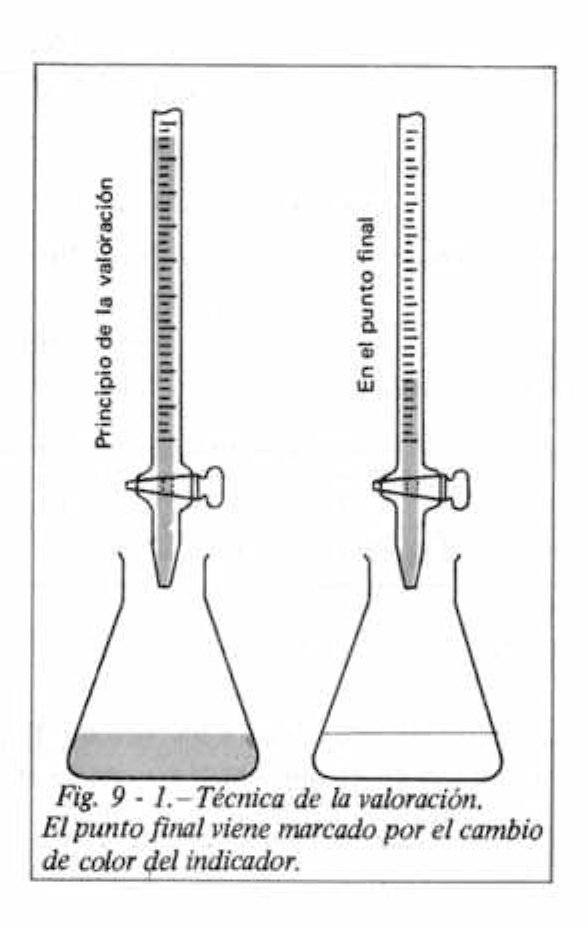


Fig. 9 - 1.–Técnica de la valoración. El punto final viene marcado por el cambio de color del indicador.

[4] El punto de equivalencia de la valoración se pone de manifiesto mediante un indicador, sustancia que cambia de color en este punto.

PROBLEMA RESUELTO 9-7.

En la valoración de 100 cc. de hidróxido sódico se han gastado hasta llegar al punto de equivalencia 200 cc. de ácido clorhídrico 0,1 N. Hallar los gramos de hidróxido sódico presentes en la disolución:

Solución:

En el punto de equivalencia se cumplirá que:

$$\text{Equivalentes de NaOH} = \text{Equivalentes de HCl}$$

el número de equivalentes de HCl se puede determinar mediante:

$$\frac{1 \text{ Eq. de HCl}}{n \text{ Eq. de HCl}} = \frac{1.000 \text{ cc.}}{200 \text{ cc.}}$$

de donde:

$$n \text{ Eq. de HCl} = 0{,}02 = \text{Eq. de la NaOH disueltos}$$

Teniendo en cuenta que un equivalente de NaOH es igual a:

$$\frac{\text{mol de NaOH}}{1} = 40 \text{ grs.}$$

se puede establecer:

$$\frac{1 \text{ Eq. de NaOH}}{0{,}02 \text{ Eq. de NaOH}} = \frac{40 \text{ grs. de NaOH}}{x \text{ grs. de NaOH}}$$

de donde la cantidad de NaOH es 0,8 grs.

b) *Valoraciones de oxidación-reducción.*

Son aquellas en las que interviene un oxidante y un reductor. El punto de equivalencia se alcanza, lo mismo que en el caso anterior, cuando ambos equivalentes se igualan.

PROBLEMA RESUELTO 9-8.

En la valoración de 200 cc. de cloruro férrico se han gastado 100 cc. de cloruro estannoso 0,3 N. Determinar la normalidad de la solución de cloruro férrico.

Solución:

En el punto de equivalencia se cumple:

$$\text{Equivalentes de } SnCl_2 = \text{Equivalentes de } FeCl_3$$

Según esto, los equivalentes de Cl_3Fe en los 200 cc. de solución inicial serán 0,03. Como la normalidad se define como número de equivalentes en 1.000 cc. de disolución se puede escribir:

$$\frac{N}{0,03} = \frac{1.000 \text{ cc.}}{200 \text{ cc.}} \qquad \text{de donde } N = 0,15$$

9. PROBLEMAS

9-1. El calor específico del cobre es 0,0912 cal./grs.°C. Un óxido de cobre contiene 11,183 % de oxígeno. Calcular el peso atómico exacto del cobre y la valencia del metal en dicho óxido.

9-2. El peso equivalente del plomo en uno de sus compuestos es 51,80 y su valencia es 4. Hallar el peso atómico exacto del plomo.

9-3. Comprobar que la composición centesimal del formaldehido, HCHO, del ácido acético, CH_3COOH, y de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, es la misma.

9-4. Hallar la fórmula de un compuesto cuya composición centesimal es la siguiente: P, 24,58 %; O, 38,09 %; H, 0,80 %, y Na, 36,52 %.

9-5. Calcular el volumen de nitrógeno medido a 16° C y 752 mm. que se obtiene al calentar 12 grs. de nitrito amónico.

9-6. Calcular la cantidad de sulfuro ferroso de 90,6 % en FeS que se necesita para obtener, mediante ácido sulfúrico diluido, 12 litros de sulfuro de hidrógeno medidos a 23° C y 765 mm.

9-7. Determinar la cantidad de nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$ que se podrá obtener al tratar 25 grs. de cobre con un exceso de ácido nítrico.



ENERGETICA DE LOS PROCESOS QUIMICOS

10-1. Cambio de energía en las reacciones químicas.

Una reacción química va siempre acompañada de un *desprendimiento* o una *absorción* de energía.

¿De dónde procede esa energía?

Cada tipo de molécula posee una energía química (potencial) que depende principalmente de los enlaces entre sus átomos.

Sabemos que en una reacción química hay formación de nuevos cuerpos a partir de otros, y normalmente la energía de los cuerpos formados es *diferente* a la de los cuerpos reaccionantes.

Según esto, las reacciones químicas pueden actuar entonces: 1) o bien como fuentes de energía, suministrando energía al exterior, 2) o bien acumulando energía del exterior en los productos resultantes.

Esta energía desprendida o absorbida puede ir en forma de luz, electricidad, etcétera, pero habitualmente se manifiesta en forma de *calor.*

Puede afirmarse que en toda reacción química en condiciones determinadas hay una absorción o desprendimiento de calor en cantidad perfectamente definida para cada reacción.

Bajo el punto de vista calorífico las reacciones químicas pueden ser *exotérmicas* o *endotérmicas,* según haya desprendimiento o absorción de calor respectivamente.

$$I_2 + Mg \rightarrow MgI_2 + 86{,}7 \text{ Kcal} \quad \text{(exot.)}$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO - 43 \text{ Kcal} \quad \text{(endot.)}$$

En estos dos ejemplos se muestran una reacción exotérmica y otra endotérmica. Las cantidades de calor puestas en juego se refieren a unas condiciones de 25° C y 1 atm.

10-2. El principio de la conservación de la energía en las reacciones químicas.

Si se produce la descomposición del agua mediante la corriente eléctrica, a medida que se va gastando trabajo eléctrico se producen hidrógeno y oxígeno. Como la energía eléctrica, E, viene dada por E = IVt, midiendo la intensidad de la corriente, I, el voltaje, V, y el tiempo, t, se obtiene que para descomponer un mol de agua es necesario suministrar (haciendo los cálculos de conversión de unidades de energía a unidades de calor) 68,3 Kcal de energía eléctrica. Podemos escribir:

$$H_2O\,(l) + \underset{\text{energía eléctrica}}{68{,}3\ \text{Kcal}} \rightarrow H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g)$$

Al realizar la reacción inversa de síntesis del agua en un calorímetro a partir de hidrógeno y oxígeno y medir el calor desprendido, comprobaremos que por cada mol de agua formada se desprende un calor, Q, de 68,3 Kcal, *exactamente igual* a la energía suministrada para su descomposición (Q = E). En este caso:

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) + \underset{\text{calor}}{68{,}3\ \text{Kcal}}$$

De aquí se sigue que en todo proceso químico la energía se conserva (fig. 10-1).

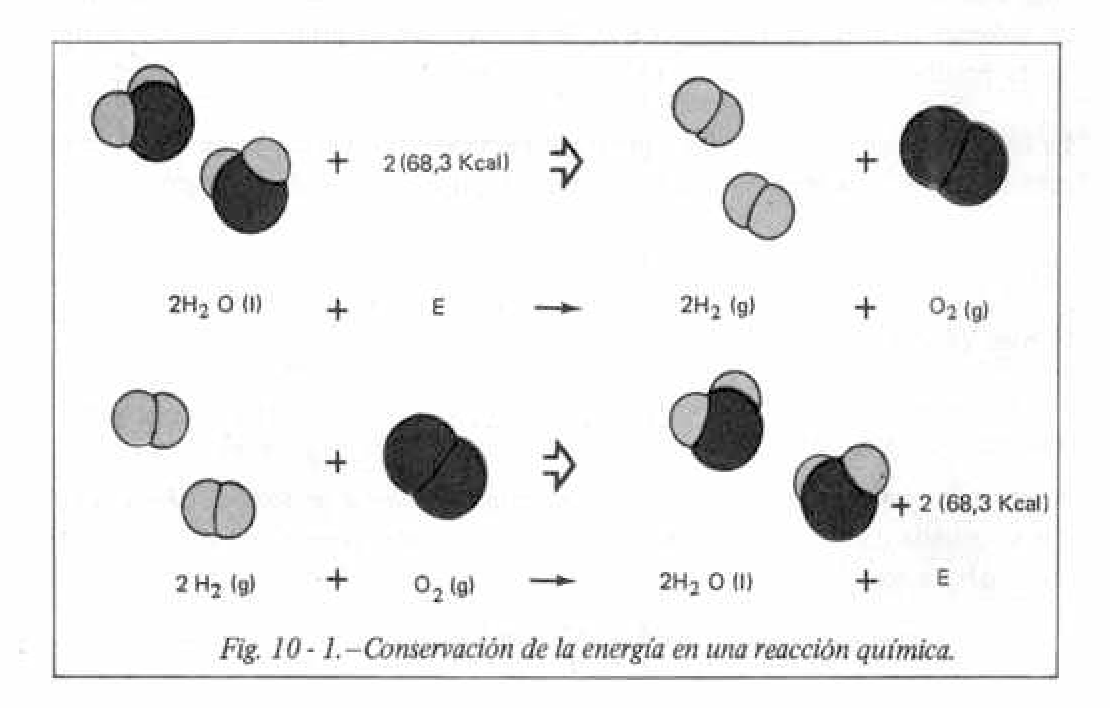


Fig. 10 - 1.–Conservación de la energía en una reacción química.

10-3. Primer principio de la termodinámica.

Es una manera más de expresar el principio de conservación de la energía.

La variación de la energía, ΔE, de un sistema cuando éste desarrolla un proceso depende del calor, Q, que absorbe o desprende y del trabajo, W, que realiza él o se realiza en contra. Si Q es absorbido y W realizado por el sistema, ambos son positivos, y negativos, en caso contrario.

Con este convenio podemos expresar matemáticamente el primer principio:

$$\Delta E = Q - W$$

Si el proceso se lleva a cabo a volumen constante no se realiza trabajo, $W = 0$, y entonces la anterior expresión queda reducida a:

$$\Delta E = Q$$

Este calor puesto en juego en reacciones realizadas en tales condiciones se llama *calor a volumen constante*, $Q_v = \Delta E$.

En una reacción química se realiza trabajo normalmente cuando se expansiona en contra de la presión constante atmosférica, p, o cuando tiene lugar una contracción de volumen a dicha presión. Es decir, $W = p\Delta V$. En el primer caso ($\Delta V > 0$), W es positivo, y en el segundo ($\Delta V < 0$), negativo.

La fórmula que expresa el primer principio para este caso particular en que el proceso se desarrolla a presión constante y tiene lugar el cambio de volumen es:

$$\Delta E = Q - p\Delta V$$

O bien cambiando términos:

$$Q = \Delta E + p\Delta V$$

A este calor así desarrollado se le da el nombre de *calor a presión constante*, Q_p, que se asimila con la variación de una magnitud termodinámica llamada *entalpía:* $Q_p = \Delta H$, o sea:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

10-4. Calores de reacción.

Como se ha visto, en una reacción química podemos considerar el calor de reacción a volumen constante, Q_v, y el calor de reacción a presión constante, Q_p.

Muchas veces coinciden. Es en aquellas reacciones en las que los productos y reactivos son sólidos o líquidos. De aquí que prácticamente $\Delta V = 0$ y, por tanto, $\Delta E = \Delta H$, o lo que es igual, $Q_v = Q_p$.

Si consideramos ahora la reacción exotérmica:

$$2\ KClO_3 \rightarrow 2\ KCl + 3\ O_2 \quad \begin{cases} \text{(a) } 28 \text{ Kcal} \\ \text{(b) } 26{,}2 \text{ Kcal} \end{cases}$$

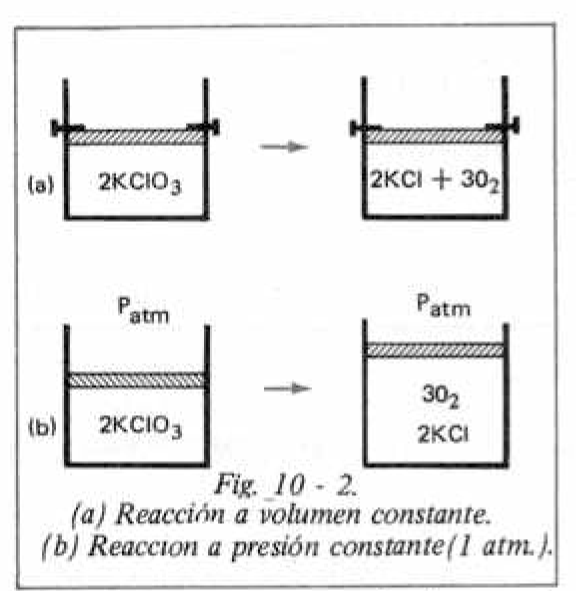


Fig. 10 - 2.
(a) Reacción a volumen constante.
(b) Reaccion a presión constante (1 atm.).

Podemos llevarla a cabo a volumen constante en un recipiente que pudiera ser un cilindro con el émbolo fijo [fig. 10-2 (a)], o bien a presión constante (la atmosférica), con lo cual se produce un gran aumento de volumen al desprenderse oxígeno [fig. 10-2 (b)].

En el primer caso el calor desprendido es de 28 Kcal, y en el segundo, 26,2 Kcal. Es decir, $Q_v = \Delta E = 28$ Kcal, y $Q_p = \Delta H = 26{,}2$ Kcal.

El porqué, en este caso, el calor a volumen constante sea superior al calor a presión constante radica en que, en el proceso a volumen constante, toda la energía desarrollada en la reacción química se convierte en calor (Q_v), mientras que a presión constante *parte* de esta energía, al verificarse una expansión, se convierte en *trabajo* contra las fuerzas exteriores, y el resto es lo que se desprende en forma de calor (Q_p).

Como la mayoría de las reacciones químicas ordinarias se llevan a cabo a presión atmosférica, de aquí en adelante *usaremos sólo el calor a presión constante*, que además expresaremos como ΔH.

Así la reacción anterior se escribirá:

$$2\ KClO_3 \rightarrow 2\ KCl + 3\ O_2 \qquad \Delta H = -26{,}2\ Kcal$$

Podemos considerar a ΔH como:

$$\Delta H = \Sigma H\ \text{productos} - \Sigma H\ \text{reactivos}$$

Entonces, si la entalpía de los reactivos supera a la de los productos (ΔH negativo), lo que sobre se desprenderá en forma de energía. La reacción será exotérmica.

En resumen: *si el signo de ΔH es negativo la reacción será exotérmica y endotérmica, si es positivo.*

En el caso de una reacción en la que sólo intervengan gases a temperatura y presión constantes: $p\Delta V = \Delta nRT$, siendo Δn la variación del número de moles de los gases reaccionantes y resultantes. Por tanto:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

que nos proporciona un método para hallar ΔH a partir de ΔE.

PROBLEMA RESUELTO 10-1.

Usando la reacción a 25° C:

$$2\ HgO\ (s) \rightarrow 2\ Hg\ (l) + O_2\ (g) \qquad \Delta H = 43{,}4\ Kcal.$$

Calcular:

a) Cantidad de calor absorbido cuando se descomponen 4 moles de HgO.

b) cc. de O_2 producidos al absorberse 100 Kcal. medidos en condiciones normales.

Solución:

a)
Según la reacción química, cuando se descomponen 2 moles de HgO se absorben 43,4 Kcal.; para descomponer 4 moles será necesario que se absorban el doble de Kcal.

$$Q = 2 \cdot 43{,}4 = 86{,}8\ Kcal.$$

b)

Si la producción de 1 mol de O_2 precisa de 43,4 Kcal., se puede escribir la siguiente proporción:

$$\frac{43,4}{1} = \frac{100}{x}$$

de donde:

$$x = 2,3 \text{ moles de } O_2$$

Aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos teniendo en cuenta que en condiciones normales p = 1 atm. y t = 0° C se obtiene:

$$PV = nRT$$

$$1 \text{ atm. } V = 2,3 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm. l.}}{°\text{K mol}} 273 °\text{K}$$

despejando el valor de V:

$$V = 51,5 \text{ l.} = 51.500 \text{ cc.}$$

10-5. Diagramas de entalpía.

El efecto térmico de una reacción en función de la variación de la entalpía se comprenderá mejor con los siguientes diagramas, en los que pone claramente el salto entálpico, ΔH, entre reactivos y productos.

Se dan como ejemplo los diagramas entálpicos correspondientes a una reacción exotérmica, otra endotérmica y otra reversible (fig. 10-3). Estas son:

$$I_2 + Mg \rightarrow MgI_2 \qquad \Delta H = -86,7 \text{ Kcal}$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO \qquad \Delta H = +43 \text{ Kcal}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons H_2O\,(l) \qquad \Delta H = -68,3 \text{ Kcal}$$ [1]

[1] En el caso de una reacción reversible, el signo de ΔH se refiere a la reacción escrita de izquierda a derecha. Naturalmente, la reacción inversa tendrá el signo contrario. Si la directa es exotérmica, la inversa será endotérmica.

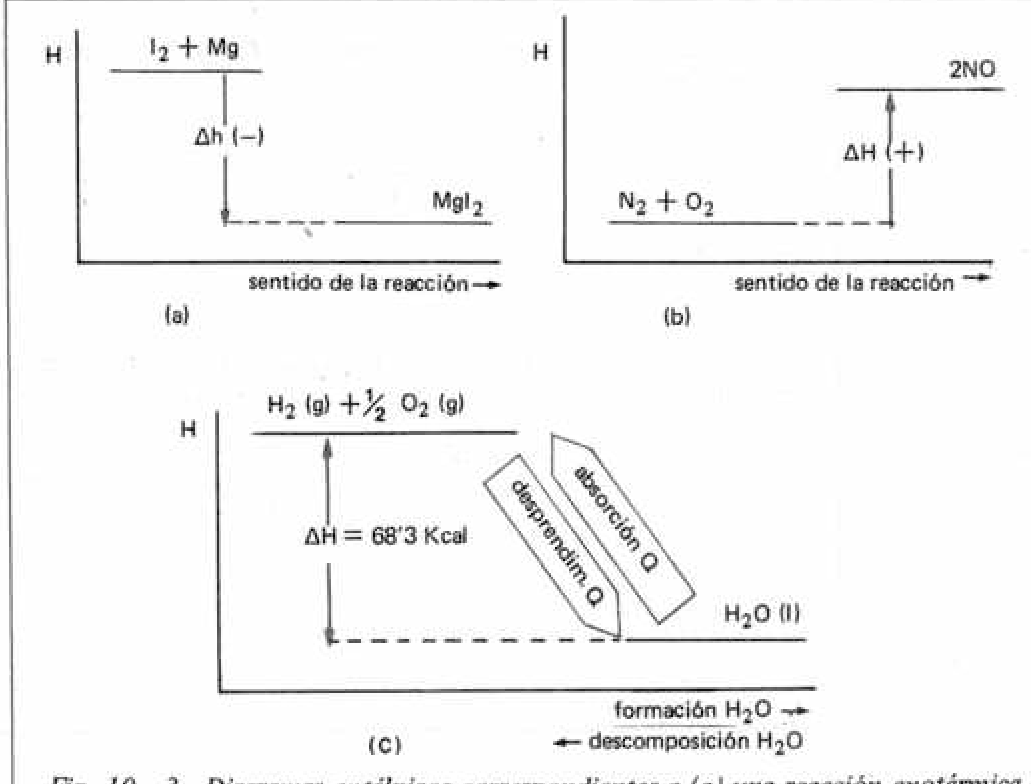


Fig. 10 - 3.–Diagramas entálpicos correspondientes a (a) una reacción exotérmica (b) una reacción endotérmica (c) una reacción reversible.

APENDICE 10-1.

TETRAVALENCIA DEL CARBONO

Ya vimos que el carbono no adoptaba la covalencia de dos, característica de su estado normal, sino la de cuatro, y, además, en la mayoría de los casos, adoptaba la hibridación sp^3. Es decir, que:

C { [↑↓] [↑|↑|] cov. 2 ; [↑] [↑|↑|↑] cov. 4 (4 hibr. sp^3) } , entonces, $C \xrightarrow{H_2}$ { CH_2 *no* ; CH_4 *sí* }

Vamos a explicar esto bajo el punto de vista energético con ayuda de un diagrama de entalpía (fig. 10-4). Se marcan los dos caminos seguidos desde los productos iniciales a CH_2 y CH_4. Como puede observarse en conjunto, el CH_4, a diferencia del CH_2, posee menor entalpía que los productos iniciales; será *más estable* porque esto supone menor energía potencial, y por esto mismo la reacción será exotérmica, aunque la energía de activación sea mayor que por el camino b.

Los niveles a_1 y b_1 suponen la atomización del carbono a partir del estado sólido y la disociación de una (b_1) o dos (a_1) moléculas de hidrógeno en sus átomos. La energía superior de a_2 con respecto a a_1 es la requerida para promocionar el átomo de carbono uno de sus electrones $2s$ a los niveles $2p$, con lo que adquiere la covalencia 4. Una vez alcanzado el nivel a_3 que representa la hibridación de los orbitales, podemos suponer que ambos elementos se combinan para dar CH_4.

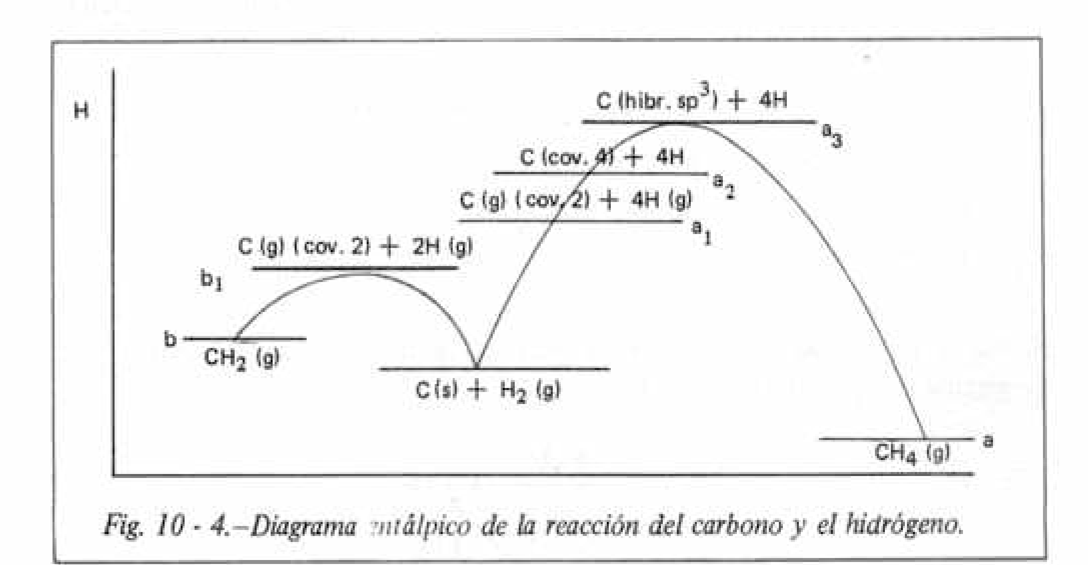


Fig. 10 - 4.–Diagrama entálpico de la reacción del carbono y el hidrógeno.

10-6. Ley de Hess.

La cantidad de calor desarrollada en una reacción química depende *únicamente* de los estados inicial y final del sistema y es independiente de los estados intermedios.

Esto dice la ley de Hess, que en realidad es una consecuencia del principio de conservación de la energía.

Si conocemos:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \Delta H = -70{,}96 \text{ Kcal}$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3 \qquad \Delta H = -23{,}49 \text{ Kcal}$$

podremos conocer el *calor de formación* del SO_3, esto es, el calor de reacción de la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos.

Sumando ambas ecuaciones y sus efectos térmicos como si fueran ecuaciones algebraicas se obtendrá:

$$S + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow SO_3 \qquad \Delta H = -94{,}45 \text{ Kcal}$$

La ley de Hess tiene gran utilidad para calcular calores de reacción que no pueden medirse directamente.

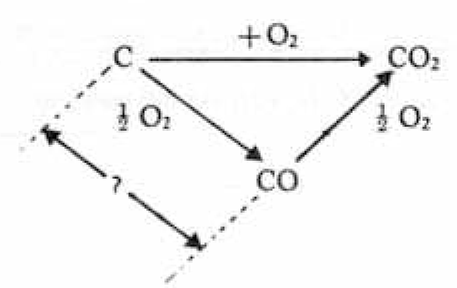
Por ejemplo, el calor de formación del CO ($C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$) es difícil de hallar con precisión en el laboratorio, pero puede calcularse *indirectamente* conociendo el calor de reacción de las dos siguientes:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -94 \text{ Kcal}$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -67{,}6 \text{ Kcal}$$

Restando[2]: $$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H = -26{,}4 \text{ Kcal}$$

¿Cómo se ha aplicado aquí la ley de Hess? ¿Por qué se resta? Podemos verlo claramente en el siguiente esquema:



Aquí tenemos que los productos inicial y final son C y CO_2, respectivamente. Al CO_2 puede llegarse o bien directamente o bien a través del CO. Por uno u otro camino el calor desarrollado ha de ser idéntico (ley de Hess), de ahí que el calor de formación del CO se obtenga por resta, del modo anterior.

10-7. Energías de enlace.

Se llama *energía de enlace* a la energía que se requiere para romper un mol de dichos enlaces. Por supuesto, cuanto más elevada sea la energía de enlace *más*

[2] El CO_2 se elimina al restar y CO se pasa al otro miembro cambiándole el signo.

estable será éste. En la tabla 10-1 se dan algunas energías de enlace. Hay que hacer notar que son energías medias, pues dependen de los átomos que estén unidos a cada uno de los dos átomos enlazados.

TABLA 10-1.—ENERGIAS DE ALGUNOS ENLACES SIMPLES

Enlace	*Energía (Kcal/mol)*	*Enlace*	*Energía (Kcal/mol)*
H — H	104	C — C	83
F — F	37	O — O	33
Cl — Cl	58	O — H	111
Br — Br	46	C — H	99
H — F	135	C — Cl	79
H — Cl	103	N — H	93

En reacciones sencillas entre gases se puede, a partir de las energías de enlace, calcular los calores de reacción. (En reacciones con sólidos y líquidos intervienen además las energías de unión entre moléculas, iones, etc.)

Si queremos hallar el calor de reacción de:

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow 2\,HCl\,(g)$$

Como primeramente han de romperse los enlaces H — H y Cl — Cl, sabemos por la tabla 10-1 que:

$$H_2 \rightarrow H + H \qquad \Delta H = +104\ \text{Kcal}$$

$$Cl_2 \rightarrow Cl + Cl \qquad \Delta H = +58\ \text{Kcal}$$

Y como en la segunda etapa se forman los enlaces H — Cl, también por la tabla 10-1 sabemos que:

$$2\,H + 2\,Cl \rightarrow 2\,HCl \qquad \Delta H = -206\ \text{Kcal}$$

Entonces, restando de éste los anteriores tendremos el calor de reacción buscado:

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow 2\,HCl\,(g) \qquad \Delta H = -44\ \text{Kcal}$$

10-8. Espontaneidad de las reacciones. Energía libre.

Ya hemos considerado que las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. A primera vista podría deducirse que sólo las reacciones exotérmicas pueden realizarse espontáneamente. Pero existen reacciones químicas *endotérmicas* que son *espontáneas* a temperatura ordinaria. Por ejemplo, el carbonato amónico se descompone espontáneamente a temperatura ambiente, desprendiendo un fuerte olor a amoníaco:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_4CO_3H + NH_3 \uparrow \qquad \Delta H = +9{,}6 \text{ Kcal}$$

Entonces la espontaneidad de una reacción o bien no depende de ΔH o bien es función también de otra magnitud.

Esta otra magnitud es la *entropía.* ¿Qué es la entropía? Sin profundizar mucho y de un modo intuitivo podemos decir que es una medida del desorden.

La evaporación es un proceso físico endotérmico que también se verifica espontáneamente. En él el agua líquida pasa a vapor. Hay un aumento del desorden y, por tanto, un aumento de la entropía.

Podemos afirmar entonces que *todo sistema tiende a pasar a un estado de energía mínimo* y *desorden o entropía máximo.*

Existe una magnitud termodinámica que engloba a ambas, es decir, a H y a S. Es la *energía libre, G.* Las variaciones de energía libre de un sistema vienen dadas por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Veamos el signo de ambos términos:

$$\left.\begin{cases} \text{Energía mínima: } \Delta H\ (-) \\ \text{Desorden máximo: } \Delta S\ (+) \text{ y, por tanto, } -T\Delta S\ (-) \end{cases}\right\} \ \Delta G\ (-)$$

Por consiguiente, para que un proceso se verifique espontáneamente ΔG ha de ser *negativa,* es decir, la energía libre del sistema debe *disminuir.*

Ya podemos explicarnos la espontaneidad de la anterior reacción: : ΔH es positivo, pero puesto que la molécula se fragmenta, ΔS es positivo y, por tanto, −TΔS es negativo. Como en las condiciones de la reacción: $T\Delta S\ (-) > \Delta H\ (+)$, resulta que ΔG es negativa y, por tanto, la reacción es espontánea.

10-9. Variación de la espontaneidad de una reacción con la temperatura.

Vamos a considerar ahora el papel de la temperatura en la espontaneidad de una reacción.

La espontaneidad de una reacción depende de la temperatura. Una reacción que es espontánea a una temperatura puede no serlo a otra.

Así, por ejemplo:

$$H_2O\,(g) \rightarrow H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \begin{cases} \text{a } 300°\text{ K} & \Delta G = +54{,}64 \text{ Kcal}^{3} \\ \text{a } 5.000°\text{ K} & \Delta G = -30 \text{ Kcal} \end{cases}$$

La descomposición del agua en sus elementos no es espontánea a temperatura ambiente, mientras que sí lo es a elevadas temperaturas.

En general, de la fórmula se deduce que cuando $T \rightarrow 0$, $\Delta G \rightarrow \Delta H$, es decir, *a temperaturas bajas es ΔH la que rige la espontaneidad de una reacción.*

En cambio, cuando T → altas, $\Delta G \rightarrow -T\Delta S$ y, por consiguiente, es *ΔS la que rige la marcha de la reacción.* Por ello las temperaturas altas favorecen la descomposición de las moléculas complejas en otras más sencillas. Por esto en el exterior de una estrella sólo pueden existir moléculas muy simples (H_2, He). En el interior a 10^5 °K no pueden existir moléculas. Y a 10[illegible] °K ni siquiera átomos, sino núcleos y electrones independientemente[4].

---

[3] Veamos como ejemplo de dónde sale tal número. Sabemos que a 300° K para esta reacción $\Delta H = +57.970$ cal. y $\Delta S = 10{,}6$ cal./grado. Aplicando la fórmula $\Delta G = 57.970 - 300 \cdot 10{,}6 = +54.640$ cal.

[4] Es el llamado «estado de plasma».

PROBLEMA RESUELTO 10-2.

La descomposición del óxido de plata a 25° C y 1 atm. tiene lugar según la reacción:

$$Ag_2O\,(s) \rightarrow \quad 2\,Ag\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g)$$

Sabiendo que en estas condiciones ΔS vale $1{,}58\ 10^{-2}$ Kcal./°K y ΔH 7,31 Kcal., y suponiendo que ΔS y ΔH no varían con la temperatura, calcular:

a) ΔG a 500° C y 1 atm.

b) La temperatura a la cual ΔG se anula a la presión de 1 atm.

Solución:

a)
El valor de ΔG en estas condiciones viene dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

al ser ΔS y ΔH independientes de T se puede escribir:

$$\Delta G = 7{,}31\ \text{Kcal.} - (273 + 500)\ °\text{K} \cdot 1{,}58\ 10^{-2}\ \text{Kcal./°K}$$

$$\Delta G = -6{,}09\ \text{Kcal.}$$

b)
Si ΔG es cero, se cumple:

$$\Delta H = T\Delta S$$

luego:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{7{,}31\ \text{Kcal.}}{1{,}58 \cdot 10^{-2}\ \text{Kcal./°K}} = 463°\ \text{K}$$

10. CUESTIONES Y PROBLEMAS

10-1. Con los datos de la tabla 10-1 ordenar, de mayor a menor, la fortaleza de los siguientes enlaces:

a) H-F; *b)* C-Cl; *c)* C-C; *d)* H-H.

10-2. El calor intercambiado en una reacción realizada a presión constante

y a volumen constante ¿es siempre distinto? Justificar la respuesta y dar algunos ejemplos.

10-3. En una reacción exotérmica, realizada a presión constante, se desprende calor. ¿Cómo se justifica que ΔH para esta reacción sea negativo?

10-4. ¿Qué valores debe tener la entalpía de los productos y reactivos que intervienen en una reacción a presión constante para que ésta sea exotérmica o endotérmica? Poner ejemplos para ambos casos y construir los correspondientes diagramas entálpicos.

10-5. Para calcular el calor de formación del metano, ¿qué calores de reacción se precisan conocer? Razonar la respuesta.

10-6. Con los datos de la tabla 10-1 calcular el calor de reacción de:

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightleftarrows H_2O\,(g)$$

10-7. ¿Es suficiente, para que una reacción química sea espontánea, el que sea exotérmica? ¿Por qué?

10-8. En una reacción química endotérmica, ¿cómo varía la espontaneidad de la misma con la temperatura?

10-9. ¿ΔS en una reacción es siempre positiva? Razonar la respuesta.

10-10. Calcular el calor de descomposición del carbonato cálcico en CaO y CO_2. Los calores de formación del $CaCO_3$, CaO y CO_2 son, respectivamente: 288,5, 151,9 y 94,1 Kcal./mol.

10-11. Los calores de formación del H_2O (g), H_2O (l), CO_2 y CH_4 son, respectivamente: 57,8, 68,3, 94,3 y 17,9 Kcal. Hallar los calores de combustión máximo (agua en estado líquido) y mínimo (agua en estado vapor) del metano.

10-12. Para la reacción:

$$SO_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \longrightarrow SO_3\,(g) \quad \Delta H = -23{,}5 \text{ Kcal.}$$

a) Calcular la cantidad de calor desprendido cuando se queman 2 moles de SO_2 con oxígeno en exceso.

b) Calor desprendido en la formación de 4 moles de SO_3.

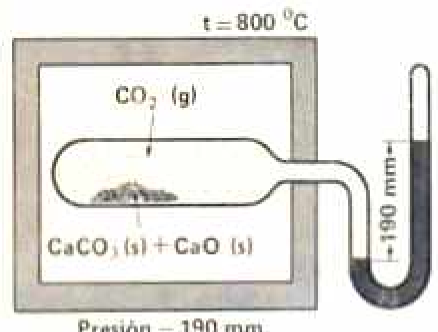
10-13. Los calores de formación del CO y del CO_2 a temperatura ambiente y a presión constante son 26,6 y 94 Kcal., respectivamente. Calcular el efecto térmico correspondiente al proceso:

$$C\,(s) + CO_2\,(g) \longrightarrow 2\,CO\,(g)$$

INTRODUCCION A LA QUIMICA SUPERIOR

I

M. FERNANDEZ GONZALEZ



0183011 P. V. P.: 250 ptas.